

Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Discipline ou spécialité :

Génie Civil

THÈSE EN COTUTELLE: Université Paul Sabatier - Universidad Autónoma de Nuevo León

Présentée et soutenue par :

GONZÁLEZ-DÍAZ Francisco

le : jeudi 15 juillet 2010

Titre :

RÉALCALINISATION ÉLECTROCHIMIQUE DES BÉTONS ARMÉS CARBONATÉS:
UNE ALTERNATIVE DE PRÉVENTION CONTRE LA CORROSION

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de Toulouse

Directeur(s) de Thèse :

Mme. Ginette ARLIGUIE

M. Gerardo FAJARDO-SAN MIGUEL

Rapporteurs :

M. Pedro CASTRO-BORGES

M. Carlos BARRIOS-DURSTEWITZ

Autre(s) membre(s) du jury

M. César A. JUÁREZ-ALVARADO

M. Gilles ESCADEILLAS

Co-Directeur

Examineur

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**REALCALINIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CONCRETO
REFORZADO CARBONATADO: UNA OPCIÓN DE
PREVENCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN**

TESIS EN COTUTELA

**UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE NUEVO
LEÓN**

Y

**UNIVERSITÉ PAUL
SABATIER**

**En opción al grado de DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES DE
CONSTRUCCIÓN Y ESTRUCTURAS**

PRESENTA

FRANCISCO GONZÁLEZ DÍAZ

DIRECTORES

**DR. GERARDO DEL JESÚS FAJARDO SAN MIGUEL
DRA. GINETTE ARLIGUIE**

CO-DIRECTOR

DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO

San Nicolás de los Garza N.L. julio de 2010

RÉSUMÉ

Le béton armé est un des matériaux de construction les plus utilisés dans le monde. Dans ce composite, l'acier est en principe passivé par l'alcalinité du béton qui le protège des agressions extérieures. Cependant, des dégradations apparaissent parfois et peuvent nuire à la capacité portante de l'élément de structure, réduire les fonctionnalités ou détériorer l'esthétique. Il s'avère que la principale dégradation rencontrée sur les ouvrages en béton armé est la corrosion des armatures. Cette pathologie induit un coût non négligeable en termes de réparation et de protection. Il existe ainsi une réelle demande de nouvelles méthodes qui permettraient de réduire les coûts d'entretien des ouvrages et de minimiser la consommation de matériaux. Parmi les facteurs responsables de la dépassement des aciers, la carbonatation du béton d'enrobage est celui qui peut se produire partout dans le monde.

Le dioxyde de carbone contenu dans l'air ambiant pénètre dans les pores du béton et réagit avec les hydrates de la pâte de ciment, conduisant à un abaissement du pH. Si la carbonatation est totale, le pH est abaissé jusqu'à une valeur d'environ 9, pour laquelle l'acier n'est plus passivé; la corrosion peut alors se produire.

L'étude bibliographique est présentée dans les deux premiers chapitres. Tout d'abord, elle donne un aperçu des principales techniques de diagnostic (potentiel d'armature, cartographie de potentiel, estimation de la vitesse de corrosion, résistivité électrique du béton, spectroscopie d'impédance, profondeur de carbonatation), et des méthodes préventives (conventionnelles ou non) actuellement utilisées pour lutter contre la corrosion des aciers dans le béton. Une revue plus approfondie des méthodes électrochimiques (protection cathodique, extraction des chlorures, ré alcalinisation) suit dans le deuxième chapitre. Ces différentes techniques reposent sur un principe commun, l'application d'un champ électrique au système acier-béton afin de générer des conditions physico-chimiques qui permettent d'éviter la propagation de la corrosion, mais elles diffèrent par les quantités de courant électrique, la durée d'application, et le type d'électrolyte utilisé.

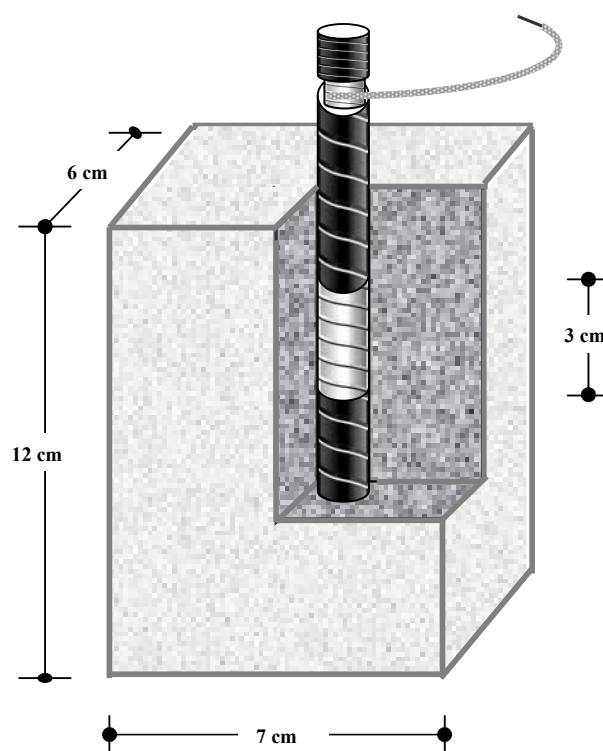
Dans le cas du réalcalinisation, l'objectif est d'obtenir ou de maintenir la passivation des aciers par l'augmentation du pH dans le béton d'enrobage et plus particulièrement autour des aciers. Actuellement, il n'y a pas de critères d'efficacité pour cette technique, ni de protocole d'application normalisé ou conseillé.

Si le principe théorique a été largement décrit, certains mécanismes qui interviennent dans le processus n'ont pas été clairement établis, notamment le risque de RAG (Réaction Alkali-Granulat), ou le mécanisme de pénétration des ions carbonates à travers le béton d'enrobage.

L'objectif général de ce travail est d'analyser différents paramètres d'application de la technique, de mettre en évidence les caractéristiques du béton armé qui influent sur l'efficacité de la réalcalinisation, notamment en tant que méthode préventive.

Les points particulièrement abordés sont: la comparaison entre les anolytes Na_2CO_3 et K_2CO_3 au cours de l'application de la technique, l'influence de la densité de courant appliquée, du type de ciment, et de l'épaisseur du béton d'enrobage.

Les procédures expérimentales sont présentées dans le chapitre 3. La géométrie des éprouvettes est la même dans toutes les séries, comme le montre le schéma schéma suivant:



Forme des éprouvettes testées

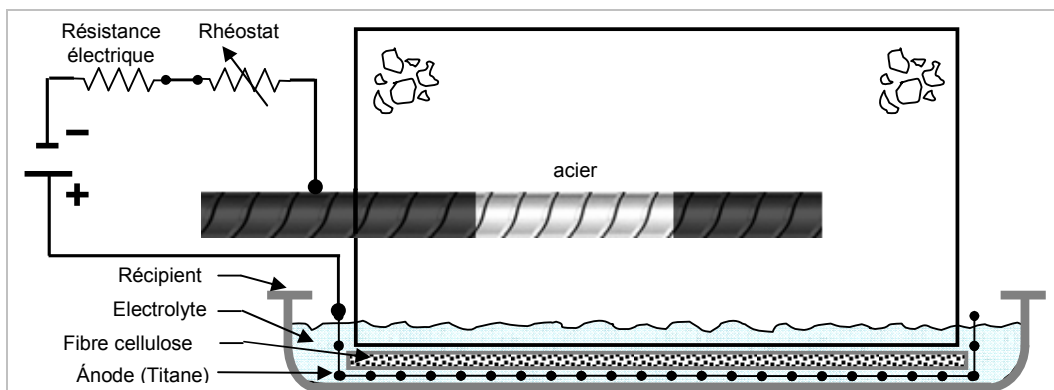
Les matériaux utilisés sont fonction des objectifs de l'étude (deux types de ciment: ciment pouzzolanique, ciment composé) et du pays où les échantillons ont été fabriqués (acier de 9,5 mm au Mexique, de 10 mm en France; granulats calcaires au Mexique, siliceux en France). La composition des bétons étudiée est celle du béton classique $E/C = 0,65$.

Série	Laboratoire	Intensité de courant (A/m ²)	Type d'électrolyte (1M)	Durée de traitement	Epaisseur d'enrobage
M2-CPP carbonatation partielle	IIC (Mexique)	1.0	Na ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃	20 jours Contrôles à: 5, 9, 13, 17 et 20 jours	2 cm
M3-CPC carbonatation partielle	IIC (Mexique)	1.0	Na ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃	20 jours Contrôles à: 5, 9, 13, 17 et 20 jours	2 cm
M4-CPC-G1 carbonatation totale	IIC (Mexique)	1.0	Na ₂ CO ₃	15 jours	2 cm
M4-CPC-G2 carbonatation totale	IIC (Mexique)	0.0 1.0	Na ₂ CO ₃	20 jours Contrôles à: 1, 3, 5, 7, 10, 13 et 20	3 cm
F1- II/B-LL carbonatation totale	LMDC (France)	0.0 1.0 1.5 2.0	Na ₂ CO ₃	40 jours Contrôles tous les 5 jours	2 cm

Caractéristiques des échantillons et des variables de l'étude.

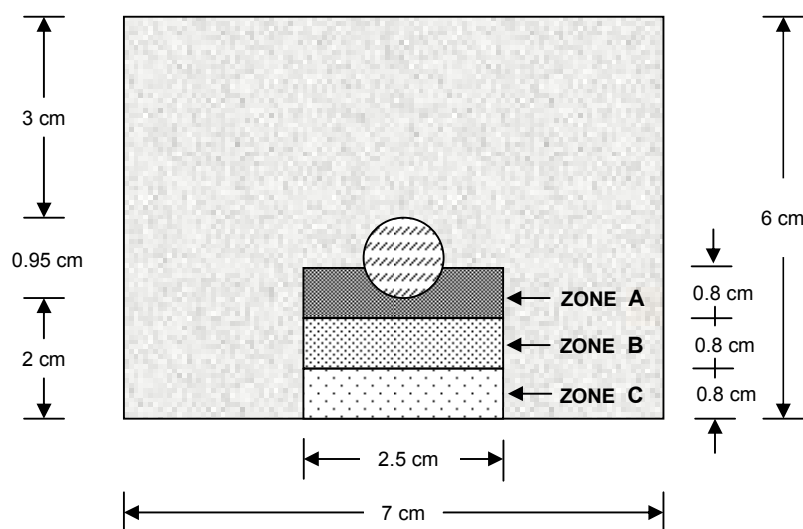
Toutes les éprouvettes ont subi une cure de 28 jours à 95% d'humidité relative et 25°C. Elles ont ensuite été pré-conditionnées par un entreposage pendant 2 semaines à 65% d'humidité relative avant d'être placées en cellule de carbonatation accélérée. Les conditions des cellules de carbonatation sont: 10 % de CO₂, 65% de H.R, 30°C au Mexique, et 50% de CO₂, 60% de H.R, 25° C en France. La profondeur de carbonatation est estimée par le test à la phénolphthaléine. Certaines éprouvettes sont partiellement carbonatées et d'autres totalement carbonatées.

Les éprouvettes sont ensuite placées en cellule de réalcalinisation dont la disposition est représentée sur le schéma suivant:



Cellule de réalcalinisation

Les principales caractéristiques déterminées pour le béton sont: la résistance à la compression, la porosité accessible à l'eau, le suivi de la carbonatation par indicateur coloré (phénolphthaléine), la mesure du pH du béton (par l'intermédiaire de mises en solution, Bjork, F., 2002), la quantification des ions Na^+ et K^+ par extraction et dosage par absorption atomique, la résistivité électrique du béton à partir de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Le schéma suivant montre les zones délimitées de l'étude:



Zones délimitées dans le béton d'enrobage.

En ce qui concerne l'acier enrobé dans le béton, les mesures suivantes sont effectuées: le potentiel (circuit ouvert et fermé) par rapport à une électrode de référence au calomel saturé, l'intensité du courant de corrosion à partir de la

résistance de polarisation, la différence de potentiel entre l'anode de surface et la cathode (en circuit ouvert et fermé).

Les éprouvettes ont été principalement analysées après la mise en carbonatation et avant d'être placées en cellule de réalcalinisation. Toutefois, le suivi des éprouvettes pendant la carbonatation montre que la vitesse de carbonatation est principalement influencée par la porosité ouverte du béton.

Les caractéristiques des échantillons avant l'étape de réalcalinisation sont reportées dans le tableau ci-après.

Série	Type de carbonatation	Epaisseur d'enrobage (mm)	pH du béton		
			Zone		
			A	B	C
M2-CPP	Partielle (16 mm)	20.22	12.17	11.65	9.33
M3-CPC	Partielle (16 mm)	20.16	13.10	11.68	9.78
M4-CPC-G1	Totale	20.24	8.38	8.35	8.34
M4-CPC-G2	Totale	30.10	8.38	8.35	8.34
F1-II/B-LL	Totale	20.12	9.52	9.35	9.33

La résistance à la compression simple est en moyenne de 25 MPa.

Les résultats expérimentaux à la suite du traitement de réalcalinisation font l'objet du chapitre 4 du mémoire. Les premiers résultats sont relatifs aux éprouvettes partiellement carbonatées, et les suivants aux éprouvettes totalement carbonatées.

La différence de potentiel entre l'anode externe et la cathode est influencée par la résistivité du béton et par la nature de l'anolyte. Dans le cas des ciments utilisés, il est nécessaire d'appliquer un potentiel supérieur sur les échantillons fabriqués avec du ciment pouzzolanique pour obtenir un courant de 1A/m^2 en raison de la plus forte résistivité de ce béton par rapport au béton fabriqué avec du ciment composé. Il apparaît également que l'anolyte K_2CO_3 permet d'appliquer un potentiel moins élevé en raison de la meilleure conductivité et mobilité de l'ion K^+ par rapport à Na^+ .

Le suivi du pH autour de l'anode externe indique que la basicité des anolytes diminue fortement au cours des six premiers jours de traitement, et que K_2CO_3 permet de maintenir un pH légèrement supérieur à celui mesuré avec Na_2CO_3 . Il est recommandé que le pH ne soit pas inférieur à 7 autour de l'anode en titane. Le gradient de diminution du pH de la solution est relié à deux causes: la tendance à l'équilibre entre la surface carbonatée du béton et l'anolyte en contact, la réaction d'oxydation de l'eau qui dépend de l'intensité du courant appliqué et de sa durée d'application.

L'évolution du pH dans le béton confirme qu'il y a une récupération de l'alcalinité autour de l'acier et que le pH augmente significativement jusqu'à des valeurs d'environ 13,2. Le taux de réalcalinisation dépend de la charge appliquée, et le

phénomène ne se produit qu'au dessus de 300 Ah/m^2 . Cependant, le pH n'est pas rétabli à sa valeur initiale dans toute l'épaisseur d'enrobage. Les tests à la phénolphtaléine sur des coupes fraîches ont permis de visualiser le phénomène et d'observer que la forme géométrique du front alcalin formé autour de l'acier correspond aux lignes de courant générées par l'application du champ électrique.

Selon l'épaisseur du béton d'enrobage et la charge appliquée, les zones de béton concernées par des modifications de pH (à partir de la surface, et à partir de l'acier) peuvent ou non se rejoindre. Lorsque le front interne arrive jusqu'au niveau de la surface, le pH du béton peut augmenter malgré la diminution du pH de l'anolyte, ceci étant attribué à l'enrichissement en ions OH^- à partir de l'interface avec l'acier. Dans le cas où les fronts ne se rejoignent pas, le pH du béton s'établit à la valeur de celui de l'anolyte.

Les profils d'ions indiquent que le champ électrique appliqué influe aussi sur la distribution des ions alcalins à l'intérieur du béton d'enrobage.

En règle générale, la zone la plus proche de l'acier (A) s'enrichit au cours du temps. Les teneurs limites recommandées par l'ASTM (3 kg/m^3 en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$) pour éviter le risque de réaction alcali-granat (RAG) sont dépassées pour les deux types de ciment, mais surtout pour le ciment composé.

Les mesures des paramètres électrochimiques (potentiel, vitesse de corrosion) sont trop influencées par la polarisation pour donner des valeurs en accord avec l'état réel des aciers. Ce dernier a été observé visuellement.

En conclusion, les résultats obtenus montrent que l'épaisseur ré alcalinisée autour de l'acier augmente quasi linéairement avec la charge appliquée. La charge totale appliquée doit être supérieure à 300 Ah/m^2 pour obtenir une augmentation de pH suffisante pour maintenir l'acier dans son domaine de passivation.

Le choix de l'anolyte a aussi une importance, même si dans tous les cas leur pH diminue rapidement dans les six premiers jours, K_2CO_3 permet de maintenir une alcalinité supérieure et nécessite un voltage moins élevé que Na_2CO_3 pour faire circuler la même intensité de courant.

Pour les épaisseurs d'enrobage supérieures à 3 cm, il est préférable d'appliquer des courants d'intensité supérieure à 1 A/m^2 pour obtenir une réalcalinisation de l'ensemble de l'enrobage, sans toutefois dépasser 2 A/m^2 .

Enfin, la réalcalinisation ne permet pas d'obtenir une repassivation de l'acier lorsque la corrosion est trop avancée. Cette méthode devrait être préconisée à titre préventif ou dans les cas de corrosion débutante peu sévère.

Des pistes de compléments sont proposées, et en particulier le suivi post traitement des éprouvettes pour évaluer la durabilité du traitement, la sensibilité à la carbonatation ou à d'autres agents agressifs, et le suivi électrochimique à l'aide

d'autres techniques (spectroscopie d'impédance, bruit électrochimique) afin de mieux refléter l'état réel des aciers.

L'étude comparative des coûts, du rendement et de l'industrialisation du procédé à divers stades de carbonatation du béton d'enrobage pourrait conduire à l'établissement de recommandations.

Mots-Clés: Carbonatation, Corrosion, Prévention, Réalcalinisation

ABSTRACT

This work studies electrochemical realkalisation (ER) as a method of preventing steel reinforcement corrosion induced by carbonation. Prismatic specimens of reinforced concrete were made with two types of cement, Portland Compound Cement (CPC) and Portland Pozzolan Cement (CPP). The specimens were exposed to an atmosphere with 10% CO₂ at 30°C and 65% RH until a partially carbonated concrete was obtained. Then ER was administered for 20 days using 1 A/m² of steel and 1M of Na₂CO₃ or K₂CO₃ solutions as anolytes. During the ER, the pH of the anolyte was measured regularly. In the concrete, besides the application of phenolphthalein, pH was determined at the steel interface and the specimen surface by potentiometric titration in powders. After the treatment, the pH obtained in the specimens made with CPC was higher than that in the CPP, both at the steel interface and at the surface. The type of cement was a variable that affected the pH level reached but the type of anolyte used was not. In the area near the concrete surface, the largest increase in alkalinity was obtained after 6 days of realkalisation, although it should be mentioned that the initial pH considered for a non-carbonated concrete was not reached.

Keywords: Carbonation; Corrosion; Prevention; Realkalisation.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Autónoma Metropolitana por el apoyo económico otorgado para el inicio y terminación del presente doctorado, a través del programa denominado “Becas para Estudios de Posgrado”.

Expreso mi agradecimiento al programa denominado “Acuerdo México-Francia Relativo a la Formación y Capacitación para la Investigación Científica y Tecnológica SEP-CONACYT-ANUIES/ECOS NORD” a través del proyecto M05-P01, por sus apoyos financieros otorgados tanto en México como en Francia para la realización de estancias y viajes que permitieron desarrollar mis estudios de doctorado en cotutela.

Le présent travail a été réalisé au sein du Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de l’Université Paul Sabatier de Toulouse, en collaboration avec le Faculté de Génie Civil à l’Universidad Autónoma de Nuevo León.

Se agradecen los apoyos otorgados para el desarrollo de esta tesis a los siguientes proyectos: PROMEP/103.5/05/1697, PROMEP/103.5/07/0296, CONACYT Ciencia Básica CB-2007/82464 y PAICYT CA1499-07. De igual forma, se agradece la beca otorgada durante el período de un año y medio por parte del Fondo Mixto CONACYT-Gobierno del Estado de Nuevo León, a través del proyecto “Dirección de tesis entre la UANL, University of Texas at Austin y/o Instituciones de Educación Superior de la ANUIES.

Al Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel mi director de tesis en México, por su invitación a participar en este tema de investigación, pero sobre todo por su confianza, tolerancia, paciencia y dedicación durante todo el desarrollo de la tesis.

Je remercie ma directrice de thèse en France, Mme. Ginette ARLIGUIE, de m’avoir accueilli pendant ces trois années au sein du LMDC, sans elle cette aventure en France n’aurait jamais eu lieu. Merci de m’avoir permis de faire un doctorat à

l'Université Paul Sabatier, merci aussi de m'avoir fait confiance, de m'avoir soutenu tant financièrement (ECOS NORD) que moralement, et pour le soutien et les discussions que nous avons pu avoir sur la recherche. Vous êtes un grand professeur, et aussi une grande personne.

Je remercie également M. Gilles ESCADEILLAS, directeur actuel du LMDC. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance, tant pour ses conseils, son intérêt et sa vaste culture scientifique que pour la confiance qu'il m'a accordée pendant ce projet de recherche.

Al Dr. César Antonio Juárez Alvarado, mi co-director de tesis y tutor, por su recibimiento a mi llegada a la UANL y por todo el trabajo de gestión administrativa realizado durante mi estancia. Gracias por escuchar mis inquietudes y por los consejos ofrecidos.

Al Dr. Pedro Castro Borges, por su tiempo y dedicación en la revisión de la tesis que contribuyó en mucho para mejorar la calidad. Debo decir que es un gran honor para mi haber estado en sus cursos ofrecidos en la FIC, su gran experiencia y sabiduría en el tema de la corrosión son sin duda una gran aportación en mi formación.

Al Dr. Carlos Barrios Durstewitz, por su aceptación y tiempo dedicado en la revisión de esta tesis, sin duda sus observaciones fueron de gran ayuda para mejorar el trabajo.

Agradezco a las autoridades de la Universidad Autónoma de Nuevo León y de la Université Paul Sabatier por el esfuerzo y disponibilidad en la realización del convenio de cotutela. Debo agradecer al director de la FIC Mtro. Manuel Aranda Maltez por su apoyo incondicional a este proyecto, al Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación Dr. Pedro L. Valdez Tamez por su incansable trabajo en el mejoramiento del posgrado que sin duda está dando buenos resultados. Al jefe del departamento de Tecnología del Concreto Dr. Alejandro Durán Herrera por las facilidades dadas para la realización de las probetas en su laboratorio. A el Dr.

Benjamín Limón Rodríguez y la Dra. Martha L. Herrejón Figueroa por los análisis de iones alcalinos realizados en el laboratorio de ambiental. Al personal de la biblioteca de posgrado por su ayuda en la gestión y adquisición de referencias bibliográficas usadas en esta tesis.

Je tiens également à remercier l'ensemble des personnes du LDMC qui ont participé à ce travail, par leurs conseils, leurs analyses: Simone JULIEN, Maud SCHIETTEKATTE, Marc BEGUE, Bernard ATTARD, etc.

Gracias a toda la familia, que estuvieron al tanto de lo que hacía aún a pesar de mis ausencias y falta de atenciones en aquellos momentos de convivencia, espero hayan comprendido mi manera de ser y proceder. Debo agradecer muy especialmente a mi esposas Lucy y mis hijos Citlali y Francisco, sé que no fue fácil para ustedes esta aventura, perdón por las angustias, por mi falta de atenciones para con ustedes, por las ausencias y por las limitaciones económicas, recuerden que los amo mucho y que son lo más importante y valioso que tengo. Quiero hacer especial agradecimiento a mis hermanos Victoria, Carmen, Fernando y Lourdes, así como a mi papá por el apoyo económico y moral otorgado en los momentos más difíciles en los cuales me encontré durante el desarrollo de este ambicioso proyecto, quiero que sepan que sus consejos fueron considerados, su sacrificio y preocupación no fueron en vano.

Agradezco mucho a Zarel y su esposa Iliana por la cordialidad y el recibimiento en su casa durante mis estancias en Toulouse Francia. Gracias Zarel por las excelentes comidas francesas, por los paseos, las reparaciones de mi laptop y tus consejos siempre oportunos. Gracias por la amistad de Sergio y Tony a quienes conocí en Toulouse.

Quiero agradecer a mis compañeros del doctorado: Ismael, Román y en su tiempo a Daniel, por su agradable compañía y por los momentos inolvidables que convivimos juntos. Asimismo, agradezco el compañerismo brindado por los alumnos de maestría, especialmente a Bonifacio por la ayuda otorgada durante el desarrollo de la experimentación.

Agradezco a mis compañeros de trabajo de la UAM por el apoyo e interés mostrado, especialmente a Mtro. Luis Rocha Chiu y Mtro. Antonio Flores Bustamante quienes fueron parte de mi formación académica y de investigación en el Área de Construcción de la UAM-A.

DEDICATORIA

A MI ESPOSA:

Lucila Cuéllar Serrano

A MIS HIJOS:

Citlali y Francisco

A MIS PADRES:

M^a del Carmen Díaz Ramírez

Silvestre González López

A MIS HERMANOS:

**Victoria, Lourdes, Carmen, Eugenia, Fernando y
Victor.**

ÍNDICE GENERAL

<u>INTRODUCCIÓN GENERAL</u>	1
 <u>CAPÍTULO 1: PROTECCIÓN Y DETERIORO EN ESTRUCTURAS DE CONCRETO REFORZADO</u>	7
1.1 INTRODUCCIÓN.....	8
1.2 LA DEGRADACIÓN DEL CONCRETO REFORZADO.....	8
1.3 DETERIORO DEL CONCRETO REFORZADO POR CORROSIÓN.....	10
1.3.1 Corrosión por carbonatación del concreto.....	14
1.4 TÉCNICAS DE IDENTIFICACIÓN Y MONITOREO DE LA CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS DE CONCRETO REFORZADO.....	18
1.4.1 Medición del potencial de corrosión.....	19
1.4.2 Estimación de la velocidad de corrosión.....	22
1.4.3 Medición la resistividad eléctrica del concreto.....	25
1.4.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	28
1.4.5 Medición del la profundidad de carbonatación del concreto.....	30
1.5 MÉTODOS DE PREVENCIÓN Y REHABILITACIÓN EN ESTRUCTURAS DE CONCRETO REFORZADO PROPENSAS A LA CORROSIÓN.....	31
1.5.1 Métodos convencionales de reparación.....	34
1.5.2 Métodos no convencionales de reparación.....	35
1.5.2.1 Protección catódica y criterios de eficiencia.....	38
1.5.2.2 Extracción electroquímica de cloruros y criterios de eficiencia.....	40
1.5.2.3 Realcalinización del concreto y criterios de eficiencia.....	42
1.5.3 Efectividad de las reparaciones.....	42
 <u>CAPÍTULO 2: REALCALINIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CONCRETO REFORZADO CARBONATADO</u>	45
2.1 INTRODUCCIÓN.....	46
2.2 PRINCIPIO DE LA TÉCNICA REALCALINIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	47
2.3 FACTORES QUE INTERVIENEN EN LA RAE DEL CONCRETO CARBONATADO.....	51
2.3.1 Tipo de cemento.....	51

2.3.2 Recubrimiento de concreto.....	52
2.3.3 Continuidad eléctrica del refuerzo y concreto.....	52
2.3.4 Otros aspectos prácticos.....	53
2.4 CRITERIOS DE ACEPTACIÓN Y EFICIENCIA.....	54
2.4.1 Evaluación de la recuperación del pH mediante indicadores químicos.....	54
2.4.2 Evaluación mediante parámetros electroquímicos.....	56
2.4.3 Flujo total de carga.....	57
2.4.4 Medición de perfiles iónicos del concreto tratado.....	57
2.4.5 Otros parámetros.....	59
2.4.6 Criterios de aplicación.....	59
2.5 EFECTOS SECUNDARIOS.....	60
2.6 IMPORTANCIA DEL ESTUDIO EN LA RAE DEL CONCRETO REFORZADO CARBONATADO.....	61
2.7 OBJETIVOS DEL ESTUDIO.....	67
2.7.1 Objetivo general.....	67
2.7.2 Objetivos particulares.....	67
<u>CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y RESULTADOS DE LA ETAPA DE CARBONATACIÓN</u>	69
3.1 INTRODUCCIÓN.....	70
3.2 VARIABLES DE ESTUDIO.....	70
3.2.1 Tipo de electrolito.....	71
3.2.2 Tipo de cemento.....	73
3.2.3 Densidad de corriente.....	74
3.2.4 Espesor de recubrimiento.....	75
3.3 MATERIALES Y DISEÑO DE MEZCLAS DE CONCRETO.....	76
3.3.1 Cemento y relación agua-cemento.....	76
3.3.2 Agregados.....	77
3.3.3 Diseño de mezclas de concreto.....	77
3.3.4 Acero de refuerzo.....	78
3.4 DISEÑO Y PREPARACIÓN DE PROBETAS.....	78
3.4.1 Configuración geométrica de probetas.....	78
3.4.2 Preparación del acero.....	80

3.4.3 Fabricación y conservación de probetas.....	81
3.4.4 Pre-acondicionamiento ambiental.....	81
3.4.5 Inducción y monitoreo de la carbonatación acelerada.....	82
3.5 APLICACIÓN DE LA REALCALINIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	83
3.5.1 Configuración del circuito eléctrico para un grupo de probetas.....	84
3.5.2 Montaje experimental de celda electroquímica de RAE.....	85
3.6 TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE MONITOREO Y CARACTERIZACIÓN.....	86
3.6.1 Propiedades eléctricas, físicas y mecánicas del sistema acero-concreto.....	86
3.6.1.1 Resistencia a la compresión del concreto.....	86
3.6.1.2 Porosidad accesible al agua.....	88
3.6.2 Caracterización electroquímica del sistema acero-concreto.....	87
3.6.2.1 Medición del potencial de corrosión.....	87
3.6.2.2 Medición de la intensidad de corriente de corrosión.....	88
3.6.2.3 Medición de la resistividad eléctrica del concreto.....	88
3.6.2.4 Monitoreo de la diferencia de potencial entre acero y malla de titanio.....	89
3.6.2.5 Análisis de iones y pH del concreto.....	90
3.7 RESULTADOS DE LA ETAPA DE CARBONATACIÓN DE PROBETAS.....	91
3.7.1 Estudio de la carbonatación en probetas.....	94
3.7.1.1 Probetas fabricadas en el Instituto de Ingeniería Civil (IIC) de la UANL.....	94
3.7.1.1.1 Puesta a punto de la H.R, temperatura y concentración de CO ₂ en la cámara de Carbonatación.....	95
3.7.1.1.2 Influencia del mole y limpieza de probetas sobre la forma y evolución de perfiles de carbonatación.....	96
3.7.1.1.3 Efecto de la geometría (circular y rectangular) de la probeta y tipo de cemento sobre la velocidad de carbonatación.....	97
3.7.1.1.4 Carbonatación natural de probetas.....	100
3.7.1.1.5 Comportamiento de parámetros electroquímicos (E_{corr} , i_{corr} y resistividad) durante el período de carbonatación acelerada de	

probetas.....	102
3.7.1.1.5.1 Evolución de la resistividad del concreto.....	103
3.7.1.1.5.2 Evolución del potencial de corrosión (vs. SCE)	103
3.7.1.1.5.3 Evolución de la corriente de corrosión.....	104
 CAPÍTULO 4: RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA REALCALINIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CONCRETO	 107
4.1 INTRODUCCIÓN.....	108
4.2 CARACTERÍSTICAS DE CEMENTOS Y CONCRETOS UTILIZADOS.....	109
4.2.1 Propiedades de cementos y concretos.....	109
4.2.2 Estado Físico de probetas antes de la realcalinización.....	111
4.3 CARACTERÍSTICAS DE LAS CELDAS DE REALCALINIZACIÓN.....	114
4.4 REALCALINIZACIÓN DEL CONCRETO PARCIALMENTE CARBONATADO.....	115
4.4.1 Evolución de la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo.....	115
4.4.2 Comportamiento de la porosidad abierta del concreto.....	117
4.4.3 Comportamiento del pH en los anolitos.....	118
4.4.4 Evolución del pH en el concreto tratado.....	119
4.4.5 Efecto del campo eléctrico sobre la distribución de Na^+ y K^+	124
4.4.6 Parámetros electroquímicos del sistema acero-concreto.....	128
4.4.6.1 Potencial de corrosión.....	128
4.4.6.2 Velocidad de corrosión.....	131
4.4.6.3 Resistividad eléctrica del concreto.....	133
4.4.6.4 Contenido de álcalis equivalente ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$).....	135
4.5 REALCALINIZACIÓN DEL CONCRETO TOTALMENTE CARBONATADO.....	138
4.5.1 Comportamiento de parámetros eléctricos.....	138
4.5.2 Efecto de la densidad de corriente sobre la disminución del pH en el anolito.....	147
4.5.3 Efecto de la densidad de corriente y período de RAE sobre la porosidad abierta.....	148
4.5.4 Evolución de pH en el concreto y anolito.....	149

<u>CAPÍTULO 5: DISCUSIÓN DE RESULTADOS</u>	155
5.1 CARBONATACIÓN NATURAL Y ACELERADA.....	156
5.2 EFECTIVIDAD DEL Na_2CO_3 y K_2CO_3 EN LA APLICACIÓN DE LA RAE....	158
5.3 SEGUIMIENTO DEL pH DEL CONCRETO COMO PARÁMETRO DE TRATAMIENTO.....	162
5.3.1 pH del concreto a nivel del acero.....	163
5.3.2 Interacción del pH entre anolito y el concreto superficial.....	164
5.4 LA D.D.P COMO PARÁMETRO DE LA RAE.....	168
5.5 ESPESOR Y PROFUNDIDAD DE REALCALINIZACIÓN.....	169
5.6 PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS COMO INDICADORES DEL TRATAMIENTO.....	173
 <u>CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y PROPUESTAS DE LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURAS</u>	 177
 <u>REFERENCIAS</u>	 187

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

CAPÍTULO 1

FIGURAS

Figura 1.1 Diagrama de flujo del proceso corrosivo (Irassar, 2001).....	11
Figura 1.2 Esquema simplificado de la celda electroquímica de corrosión (Young, F. et tal., 1998).....	12
Figura 1.3 Parámetros que controlan la velocidad de corrosión (Young, F. et tal., 1998).....	13
Figura 1.4 Proceso de fisuración del concreto (Weyers, R. 1998).....	14
Figura 1.5 Evolución de la velocidad de corrosión en función de la humedad relativa.....	16
Figura 1.6 Tipos de información obtenidas de las técnicas electroquímicas.....	19
Figura 1.7 Comportamiento de la corrosión del acero en concreto carbonatado en función de la humedad relativa medioambiental (Bertolini L. et tal., 2004: p.116).....	21
Figura 1.8 Mecanismo propuesto para la resistencia anódica en concretos carbonatados (Glass, G., et tal., 1991).....	22
Figura 1.9 Valores típicos de la velocidad de corrosión en función del origen del daño y humedad relativa. (Bertolini L. et tal., 2004: 74).....	24
Figura 1.10 Comportamiento de la velocidad de corrosión en concreto carbonatado como función de la resistividad (Alonso, C., et tal., 1988)	25
Figura 1.11 Representación esquemática de la prueba de la resistividad por el método de cuatro Electroodos.....	26
Figura 1.12 Diagrama de Nyquist para acero embebido en concreto.....	28
Figura 1.13 Formas comunes de los frentes de carbonatación (a) uniforme, (b) irregular y (c) muy irregular.....	30
Figura 1.14 Celda electroquímica básica utilizada en las TE.....	36
Figura 1.15 Gráfica E – log I para obtener la corriente mínima entre ánodo y cátodo.....	40

TABLAS

Tabla 1.1 Potenciales de electrodos de referencia más utilizados.....	20
Tabla 1.2 Valores de referencia de potenciales según ASTM (CSE).....	20
Tabla 1.3 Relación en términos cualitativos y cuantitativos de la corrosión...(i_{corr})	23
Tabla 1.4 Rangos de resistividad en términos cuantitativos y cualitativos de la corrosión.....	27
Tabla 1.5 Principales diferencias entre las técnicas electroquímicas.....	37

CAPÍTULO 2

FIGURAS

Figura 2.1 Esquema de la Realcalinización Electroquímica.....	48
Figura 2.2 Mecanismos actuantes durante la RAE.....	49
Figura 2.3 Diagrama de Pourvaix del hierro.....	55

TABLAS

Tabla 2.1 Parámetros de aplicación y técnicas de caracterización utilizadas en distintas referencias bibliográficas.....	63
---	----

CAPÍTULO 3

FIGURAS

Figura 3.1 Isométrico de la probeta utilizada en la experimentación.....	79
Figura 3.2 Vista superior de la sección transversal de la probeta.....	80
Figura 3.3 Secuencia de preparación de la varilla.....	81
Figura 3.4 Cámaras de carbonatación acelerada.....	83
Figura 3.5 Diagrama para la medición de la profundidad de carbonatación.....	83
Figura 3.6 Configuración del circuito eléctrico para un grupo de probetas.....	85
Figura 3.7 Arreglo de la celda de realcalinización electroquímica.....	85
Figura 3.8 Configuración utilizada para la medición de parámetros electroquímico	90

Figura 3.9	Detalle de la obtención de las muestras para la preparación de polvos...	91
Figura 3.10	Perfiles de carbonatación irregulares presentados en la etapa de puesta a punto (serie M1-CPC).....	97
Figura 3.11	Comportamiento de la profundidad de carbonatación en prismas y cilindros.....	98
Figura 3.12	Perfiles de carbonatación uniformes en prismas y cilindros.....	98
Figura 3.13	Evolución de la carbonatación acelerada de probetas M2-CPP y M3-CPC.....	9
Figura 3.14	Probetas expuestas a carbonatación natural.....	100
Figura 3.15	Evolución de la carbonatación natural de probetas M2-CPP y M3-CPC.....	101
Figura 3.16	Carbonatación acelerada y natural de probetas M2-CPP.....	101
Figura 3.17	Carbonatación acelerada y natural de probetas M2-CPC.....	102
Figura 3.18	Evolución de la resistividad eléctrica en función de la profundidad de carbonatación.....	103
Figura 3.19	Evolución del E_{corr} en función de la profundidad de concreto carbonatado.....	104
Figura 3.20	Evolución del i_{corr} en función de la profundidad de concreto carbonatado.....	105

TABLAS

Tabla 3.1	Densidades de corriente utilizadas en las distintas series de probetas.....	76
Tabla 3.2	Tipos de cementos utilizados en las probetas.....	76
Tabla 3.3	Proporcionamiento de materiales utilizados en las mezclas (kg/m^3).....	78
Tabla 3.4	Nomenclatura y variables utilizadas en las series de probetas.....	84
Tabla 3.5	Constantes de carbonatación acelerada ($\text{mm}/\sqrt{\text{año}}$).....	99

CAPÍTULO 4

FIGURAS

Figura 4.1 Resistencias a compresión promedio de los diferentes concretos a 28 días.....	111
Figura 4.2 Frente de carbonatación característico en probetas con varilla.....	113
Figura 4.3 Probeta con resina en la zona de la varilla para evitar la difusión del CO ₂	113
Figura 4.4 Monitoreo de la densidad de corriente en un grupo de probetas.....	115
Figura 4.5 Evolución de la diferencia de potencial entre malla de titanio y acero de refuerzo.....	116
Figura 4.6 Evolución del pH en los anolitos durante la RAE.....	118
Figura 4.7 Formación de burbujas por la electrólisis del agua.....	119
Figura 4.8 Comportamiento del pH del concreto durante la RAE (M3-CPC).....	120
Figura 4.9 Comportamiento del pH del concreto durante la RAE (M2-CPP).....	121
Figura 4.10 Cortes frescos en probetas realcalinizadas.....	123
Figura 4.11 Evolución de K ⁺ en probetas M2-CPP, RAE con K ₂ CO ₃	125
Figura 4.12 Evolución de Na ⁺ en probetas M2-CPP, RAE con Na ₂ CO ₃	126
Figura 4.13 Evolución de K ⁺ en probetas M3-CPC, RAE con K ₂ CO ₃	127
Figura 4.14 Evolución de Na ⁺ en probetas M3-CPC, RAE con Na ₂ CO ₃	128
Figura 4.15 Evolución del potencial del acero en el período de despolarización (M2-CPP).....	130
Figura 4.16 Evolución del potencial del acero en el período de despolarización (M3-CPC).....	131
Figura 4.17 Evolución del i_{corr} después de la RAE (M2-CPP).....	132
Figura 4.18 Evolución del i_{corr} después de la RAE (M3-CPC).....	133
Figura 4.19 Evolución de la resistividad durante el período de despolarización (M2-CPP).....	134

Figura 4.20	Evolución de la resistividad durante el período de despolarización (M3-CPC).....	134
Figura 4.21	Evolución de álcalis en la zona del recubrimiento (M2-CPP-RAE con Na_2CO_3).....	136
Figura 4.22	Evolución de álcalis en la zona del recubrimiento (M2-CPP-RAE con K_2CO_3).....	136
Figura 4.23	Evolución de álcalis en la zona del recubrimiento (M3-CPC-RAE con Na_2CO_3).....	137
Figura 4.24	Evolución de álcalis en la zona del recubrimiento (M3-CPC-RAE con K_2CO_3).....	147
Figura 4.25	Comportamiento de la D.D.P durante la RAE de probetas M4-CPC-G1.....	138
Figura 4.26	Comportamiento de la D.D.P durante la RAE de probetas M4-CPC-G2.....	139
Figura 4.27	Frente alcalino obtenido en probetas M4-CPC-G1 (15 días de RAE)..	141
Figura 4.28	Frente alcalino obtenido en probetas M4-CPC-G2 (20 de RAE).....	141
Figura 4.29	Evolución de la D.D.P en probetas M4-CPC-G1 (recubrimiento 2cm)	142
Figura 4.30	Evolución del Potencial del acero en probetas M4-CPC-G1 (recubrimiento 2 cm).....	142
Figura 4.31	Evolución de la D.D.P en probetas M4-CPC-G2 (recubrimiento 3cm)	143
Figura 4.32	Evolución del potencial del acero en probetas M4-CPC-G2 (recubrimiento 3 cm).....	143
Figura 4.33	Potencial de electrodo en probetas M4-CPC-G2 (recubrimiento 3 cm)	144
Figura 4.34	Comportamiento del potencial del acero (a circuito cerrado) probetas F1-II/B-LL.....	146
Figura 4.35	Corte fresco de probeta F1-II/B-LL con 8 días de realcalinización a 1 A/m^2	146
Figura 4.36	Afectación de la densidad de corriente sobre el pH del anolito.....	147
Figura 4.37	Evolución de la Porosidad Abierta.....	149
Figura 4.38	Evolución del pH en el anolito y el concreto en celdas M4-CPC-G2..	150

Figura 4.39 Evolución de la realcalinización activa y pasiva en la superficie del concreto (M4-CPC-G2).....	151
Figura 4.40 Cortes frescos de probetas realcalinizadas pasivamente (0 A/m ²).....	152
Figura 4.41 Realcalinización en las inmediaciones del acero (M4-CPC-G2).....	153
Figura 4.42 Evolución de la RAE en probetas totalmente carbonatadas (M4-CPC-G2).....	154

TABLAS

Tabla 4.1 Composición química de cementos.....	110
Tabla 4.2 Características de probetas utilizadas.....	112
Tabla 4.3 Porosidad accesible al agua (%) antes y durante la aplicación de la RAE	117
Tabla 4.4 Contenido de K ⁺ y Na ⁺ en los cementos CPC-30R y CPP-30R (*% pc).	124

CAPÍTULO 5

FIGURAS

Figura 5.1 Efecto de la concentración del CO ₂ en el índice de velocidades de carbonatación.....	157
Figura 5.2 Valores de pH del anolito de Na ₂ CO ₃ para diferentes tipos de concretos.....	160
Figura 5.3 Diagrama de Pourvaix para el sistema titanio – agua.....	161
Figura 5.4 Evolución del pH en el concreto en función de la carga aplicada (a nivel del acero).....	164
Figura 5.5 Evolución del pH en el concreto y anolito en función de la carga aplicada (probetas M4-CPC-G2).....	165
Figura 5.6 Evolución del pH en el concreto y anolito en función de la carga aplicada (probetas F1-II/B-LL).....	167

Figura 5.7 Unión de frentes alcalinos (interno y externo) en probetas F1-II/B-LL..	167
Figura 5.8 Realcalinización pasiva (Araújo, F.W. y Figueireido E.J., 2005).....	170
Figura 5.9 Evolución teórica de la RAE para períodos más largos de aplicación....	170
Figura 5.10 Extrapolación de frentes alcalinos (interno y externo) para alcanzar una RAE completa del recubrimiento del concreto.....	171
Figura 5.11 Diagrama de extrapolación para unión de los frentes alcalinos.....	172
Figura 5.12 Relación del espesor realcalinizado con la carga aplicada.....	173
Figura 5.13 Cortes frescos de probetas al final de la RAE.....	175

TABLAS

Tabla 5.1 Calidad del concreto en función de la constante de carbonatación (Castro, P., et al. 2001).....	156
Tabla 5.2 Relación de carbonatación natural y acelerada.....	157
Tabla 5.3 Parámetros electroquímicos antes y después de la RAE.....	174

INTRODUCCIÓN GENERAL

Durante los últimos 50 años, el concreto se ha consolidado como el material de construcción más utilizado en el mundo. Ha sido considerado también, como la segunda sustancia después del agua más usada en la tierra, actualmente se estima que el consumo anual de concreto por habitante en el mundo es de dos toneladas.

Durante el período de 1940 a 1970 la disponibilidad de cementos portland de alta resistencia temprana propiciaron el uso de altos contenidos de agua en las mezclas de concreto, esto con el fin de contrarrestar la falta de manejabilidad. Desafortunadamente, esta práctica condujo a serios problemas de durabilidad en las estructuras, especialmente aquellas sometidas a exposiciones de ambientes severos. Hoy en día, muchas de estas estructuras presentan variados estados de deterioro en donde el factor común es la corrosión del acero de refuerzo.

La corrosión del acero de refuerzo es una de las mayores causas que propicia el mantenimiento, reparación y substitución de estructuras de concreto reforzado en el mundo, la mayoría de las veces prematuro. Actualmente, se estima que los países industrializados destinan de entre 3.5 y 4.5% del PIB para intervenir estructuras con problemas de corrosión. En México no se cuenta con estadísticas similares sobre la magnitud del problema. Sin embargo, de acuerdo con un reporte de daños de la Red Federal de Carreteras se informa que poco más de 6000 puentes presentan algún grado de deterioro por corrosión, ya sea por ataque de cloruros o por carbonatación del concreto, o una combinación de ambos. En el primer caso, la corrosión se reconoce porque se presenta de forma localizada (picaduras) y es generalmente característica en estructuras cercanas al mar. En cambio, la corrosión por efecto de la carbonatación del concreto se manifiesta de forma uniforme en el acero, y puede ocurrir en estructuras ubicadas en cualquier lugar geográfico.

La corrosión inducida por efecto de la carbonatación del concreto es un problema que se perfila con mayor frecuencia en su ocurrencia, el hecho se debe a la inevitable presencia del CO_2 en el aire que está en constante contacto con las estructuras. Según algunos investigadores la concentración de este gas ha ido en aumento en los últimos años debido a la indiscriminada actividad económica. Evidentemente, si aumenta el CO_2 en el ambiente, entonces se está propiciando que la velocidad de carbonatación del concreto sea mayor. En este contexto, en el citado informe de la Red Federal de Carreteras en México, se resalta el hecho de que las estructuras catalogadas como de alta prioridad (en cuanto a atención y vigilancia), el 55% corresponde al deterioro por corrosión provocado por el fenómeno de carbonatación.

Actualmente, se reconoce el desarrollo y existencia de materiales y métodos para aumentar la durabilidad en las estructuras de concreto reforzado. No obstante, se ha considerado que el alto costo de los materiales y las “complejas” tecnologías de intervención han inhibido en parte su implementación en las reparaciones. En este orden de ideas, se detecta la apremiante necesidad de mejorar y optimizar la tecnología de materiales, pero sobre todo los métodos existentes para la intervención sobre las estructuras de concreto reforzado.

Desde el punto de vista de la filosofía de la sustentabilidad, existe una obligada tarea encaminada a conservar los recursos naturales, de acuerdo con la Ingeniería Civil esto puede lograrse de dos formas: haciendo concretos más durables o utilizando técnicas de intervención que prolonguen la vida útil de las estructuras ya existentes. En este sentido, se destacan las enormes posibilidades de aplicación que tienen las técnicas no destructivas de reparación, dentro de esta categoría se encuentran precisamente las técnicas electroquímicas de “reparación”.

Cuando los daños de la corrosión por carbonatación afectan a una parte importante de la estructura, el procedimiento convencional de reparación implica la eliminación del concreto carbonatado y posterior colocación de morteros o concretos de reparación rápida. Por último, y en el mejor de los casos, se aplican recubrimientos sobre el concreto que evitan el reingreso de agentes agresivos. El resultado de este tipo de reparaciones ha demostrado ser caro y nocivo para los trabajadores y el entorno ambiental. También, se ha detectado que este tipo de “parches” pueden promover la formación de zonas anódicas y catódicas en la estructura, facilitando de esta forma el resurgimiento de la corrosión.

Las técnicas electroquímicas de protección o prevención, son métodos no convencionales que se basan en la aplicación de un campo eléctrico en el sistema acero-concreto. El resultado es la generación de una serie de mecanismos eléctricos, físicos y químicos asociados al paso de la corriente que coadyuvan al establecimiento de un estado que puede inhibir o disminuir la velocidad de corrosión. La clasificación y diferencias de las técnicas electroquímicas se sustentan básicamente en la duración de la aplicación y en la cantidad de corriente suministrada. En el caso particular de estructuras de concreto reforzado en vías de sufrir carbonatación, la realcalinización electroquímica (RAE) surge como una técnica capaz de recuperar el pH del concreto, ésta es considerada como de carácter temporal debido a que es aplicada durante una o dos semanas. La celda electroquímica se forma mediante el paso

de un flujo de corriente directa entre un metal inerte (ánodo) colocado en la superficie externa del concreto y el acero de refuerzo que actúa como cátodo. La densidad de corriente comúnmente aplicada es del orden de 1 A/m² de acero. La RAE ha sido usada en numerosas ocasiones en aplicaciones prácticas y de laboratorio, sin embargo, actualmente no existe un consenso sobre cuales son los parámetros relativos a la estructura y a la técnica que determinan la efectividad de la misma. De igual forma, son escasos los trabajos que resaltan las posibles relaciones entre dichas variables y su impacto en la eficiencia del método. Los reportes escritos sobre la RAE son considerados escasos, a tal grado que en la actualidad no existe una normativa mundialmente reconocida, a este respecto se destacan las recomendaciones de carácter local y regional, a saber: estándar NACE SP0107-2007, la nota técnica N° 9 CPA, el manual REHABCON IPS-2000-00063, el sistema NORCURE SECTION 03700 – RE-ALKALIZATION, proyecto de norma europeo EN 14038-1 y finalmente el reporte ASTM del comité G01-2003 (Corrosion of Metals).

El enfoque preventivo de la intervención en estructuras de concreto reforzado ha cobrado gran auge en las últimas dos décadas, en el caso de corrosión por efecto de la carbonatación del concreto toma especial relevancia puesto que las alternativas para recobrar la alcalinidad del concreto se resumen básicamente a dos procedimientos. En este sentido, la actividad de prevención debe ser entendida como el resultado de una serie de medidas adicionales encaminadas a modificar las características del concreto, refuerzo, medioambiente y de la estructura misma. Particularmente la RAE, cumple en sentido riguroso con este precepto ya que ha demostrado ser una técnica capaz de realcalinizar el concreto carbonatado. A este respecto, en Europa se destinaron dos programas (COST 509 y COST 521) de investigación dedicados a mejorar y extender el conocimiento de las opciones disponibles para aumentar la durabilidad de estructuras concreto reforzado, resalta también el programa de investigación “DURACRETE” que promueve una metodología de diseño por durabilidad. Paralelamente la Federación Europea de Corrosión junto con otras asociaciones e instituciones se encuentran en activa promoción de conferencias, seminarios, talleres, publicaciones y guías de referencia. Todas estas actividades conforman poderosas herramientas que ayudan a los ingenieros a tomar decisiones entorno a medidas preventivas contra el deterioro del concreto reforzado. De la misma forma, la presente tesis pretende contribuir en el mejor entendimiento de la RAE del concreto, especialmente intenta aportar información sobre el comportamiento de parámetros de aplicación, así como la influencia del tipo de estructura en la eficiencia de la técnica.

El presente trabajo aborda el estudio de la realcalinización enfocando la intervención en la etapa de iniciación de la corrosión por carbonatación de las estructuras. En un primer paso se aborda el caso donde el frente de carbonatación no ha llegado hasta el acero, en la segunda etapa se analiza el caso cuando el concreto se encuentra completamente carbonatado pero sin alcanzar un grado de corrosión significativo o bien en su estado incipiente.

La hipótesis de trabajo de esta tesis propone que la RAE debe ser entendida como un método de intervención de carácter preventivo aplicado en estructuras de concreto que presentan carbonatación parcial, o en su defecto, con carbonatación total pero sin mostrar avanzados estados de corrosión. La prueba de la hipótesis se llevará a cabo mediante el seguimiento de parámetros de aplicación en probetas de concreto reforzado de diferentes características.

En el primer Capítulo se hace una revisión documental sobre la protección y el deterioro en estructuras de concreto reforzado. Particularmente, se aborda el caso de la corrosión por carbonatación. También se hace una revisión de las técnicas utilizadas para identificar y monitorear la corrosión del acero de refuerzo. Finalmente, en este apartado se exploran los diferentes métodos de prevención y rehabilitación, se hace especial énfasis sobre las técnicas de intervención electroquímicas existentes.

El Capítulo dos está dedicado a una investigación bibliográfica exhaustiva sobre el estado del arte de la RAE. Se detalla el principio de funcionamiento de la técnica y se analizan los factores que influyen en la eficiencia del tratamiento. De igual forma se revisan los criterios de aceptación y eficiencia que son utilizados normalmente en aplicaciones de laboratorio y campo. En una sección final se hace una revisión de los efectos postratamiento que han sido identificados por efecto de la aplicación de campos eléctricos al sistema acero-concreto.

En el Capítulo tres se presenta la metodología experimental y los resultados correspondientes a la etapa de carbonatación del concreto. En la primera parte, se definen las variables de estudio de la investigación, éstas quedaron conformadas por el tipo de electrolito, densidad de corriente, tipo de cemento y espesor de recubrimiento; se destaca que los dos primeros corresponden a parámetros de aplicación y los restantes se asocian al tipo de estructura tratada. Posteriormente, se presentan los materiales y diseños de mezclas utilizados en las diferentes etapas, también se define el diseño y tipo de probetas empleadas, la celda electroquímica y circuitos eléctricos. Asimismo, se definen las técnicas de monitoreo y

experimentación. Al final se muestran los resultados de la etapa de carbonatación de las probetas.

Los resultados experimentales de la realcalinización electroquímica se exponen en el Capítulo cuatro. La primera parte se refiere a la RAE de probetas parcialmente carbonatadas, y la segunda parte corresponde al tratamiento llevado a cabo en aquellas cuyo recubrimiento de concreto se encuentra totalmente carbonatado. En esta sección se presenta el seguimiento de los siguientes variables: diferencia de potencial aplicado, porosidad abierta, pH de anolitos y del concreto así como los perfiles iónicos de Na^+ y K^+ . Asimismo, se muestran los datos obtenidos del potencial de corrosión, velocidad de corrosión, resistividad eléctrica del concreto.

Por otro lado, en el Capítulo cinco se hace un análisis y discusión de resultados de la etapa experimental. La discusión comprende una comparación de resultados de la etapa de carbonatación acelerada y natural, también se discute la evolución del pH de anolitos y concreto como una función de la carga aplicada, de igual forma se analiza la interacción de pH's entre el anolito y el concreto superficial.

La última parte de esta tesis corresponde al Capítulo seis donde se presentan las conclusiones y algunas propuestas de líneas de investigación de trabajos futuros.

CAPÍTULO 1

PROTECCIÓN Y DETERIORO DE ESTRUCTURAS DE CONCRETO REFORZADO

1.1 INTRODUCCIÓN

El concreto reforzado se ha vuelto un material de construcción dominante durante los últimos cincuenta años. Su versatilidad y economía le ha permitido definirse como un material preferido sobre los demás. Sin embargo, las estructuras construidas con éste tipo de material han estado sujetas a un amplia gama de mecanismos de degradación que han provocado en muchos de los casos la pérdida de capacidad de carga, funcionalidad y estética. En la actualidad, esta situación ha generado una gran demanda de reparaciones en estructuras cuya característica principal es la de presentar estados avanzados de degradación, donde el factor común es el problema de la corrosión. Tutti, K. (1999) afirma que el crecimiento en la demanda de reparaciones se ha tornado de forma exponencial. En Europa (Davies, H. 1996) se estima que el mercado de reparaciones en estructuras de concreto reforzado asciende a 1 billón de libras esterlinas. De acuerdo con Van Gemert, D. (1996), las actividades de reparación, rehabilitación y protección de edificios e infraestructura representan alrededor del 40% de los trabajos que realiza la industria de la “construcción”. Entre tanto, el desarrollo de nuevos materiales y métodos de reparación no han sido suficientes para atender la demanda, es por ello que, bajo ésta perspectiva resulta evidente trabajar en el perfeccionamiento de las técnicas existentes para alcanzar un mayor nivel de eficiencia.

1.2 LA DEGRADACIÓN DEL CONCRETO REFORZADO

Se tiene conocimiento de que las primeras estructuras de concreto reforzado formales fueron construidas hacia finales del siglo XVIII (Mays, G.C. 1992), se sabe que algunas de ellas todavía permanecen en servicio aún en nuestros días, demostrando así que son construcciones de excelente durabilidad ya que su vida útil se ha prolongado por más de 100 años. No obstante, estructuras que han sido construidas en fechas más recientes han mostrado síntomas de degradación importante, de tal forma que han tenido que ser intervenidas y en el peor de los casos remplazadas. En este orden de ideas, se ha detectado que no solo la calidad de los materiales

constituyentes son los factores que influyen en la durabilidad, también lo son las condiciones ambientales de exposición globales y del microclima.

La característica de durabilidad de una estructura de concreto reforzado puede ser ganada o pérdida en diferentes etapas de su vida. Podemos decir, que la etapa del diseño es la primera oportunidad que tenemos para proveer de durabilidad a la estructura, considerando anticipadamente las condiciones de exposición y materiales idóneos capaces de soportar esfuerzos mecánicos y fenómenos de degradación. Sin embargo, durante la etapa de construcción es factible que puedan perderse algunas de esas características que acortarán la vida útil de la obra. Durante la vida de servicio de la estructura, el uso y mantenimiento jugarán un papel preponderante en la durabilidad, que en todo caso disminuirán o aumentarán la serviciabilidad de la obra.

Las condiciones de exposición y de servicio durante la vida útil de las estructuras pueden diferir importantemente de las previstas en el proyecto, evidentemente algunas serán provocadas por el desconocimiento y mal uso de la estructura, sin embargo también surgirán eventos extraordinarios que influirán determinantemente en el deterioro anticipado de la estructura. Desde el punto de vista de diagnóstico de una estructura, encontramos que el deterioro prematuro puede tener su origen tanto en fallas de tipo estructural como no estructural.

Dentro de las acciones no estructurales que provocan el deterioro prematuro del concreto reforzado podemos mencionar: el ataque por sulfatos, reacción álcali-agregado, congelación y deshielo, lixiviación, intemperismo y envejecimiento, ataque de sustancias ácidas y corrosión del acero de refuerzo. De todos los factores, se destaca la relevancia que guarda el fenómeno de la corrosión, ya que se reconoce como uno de los problemas más comunes que ha sido causa de grandes derramas económicas en varias industrias, muy particularmente en la construcción. Los detalles y características de este tipo de deterioro son parte del tema de discusión de esta tesis, por lo tanto se profundizan con mayor detalle en los siguientes apartados.

Es bien conocido que los costos de intervención en estructuras de concreto reforzado durante el periodo de inducción son generalmente menores que los costos de rehabilitación en la etapa de propagación (De Sitter Jr., W. R. 1983). No obstante, la realidad nos muestra una lógica diferente, puesto que la mayor parte de las actividades de intervención se llevan a cabo durante la etapa de propagación. Bajo esta perspectiva, las técnicas electroquímicas de intervención surgen como alternativas viables y capaces de evitar la propagación de la corrosión mediante acciones no destructivas.

1.3 DETERIORO DEL CONCRETO REFORZADO POR CORROSIÓN

A manera de definición, la corrosión metálica puede entenderse como un proceso de transformación de un metal en un ion del mismo metal por la interacción química o electroquímica con el medio que lo rodea (Panossian, Z. 1993). En otras palabras, el proceso corrosivo es la tendencia del regreso a la condición natural del metal en condiciones estables.

En la mayoría de los casos, la corrosión es detectada cuando existen manifestaciones externas de dicho proceso, tales como: manchas de óxido, fisuras, desprendimientos del recubrimiento de concreto, etc. Sin embargo, debemos reconocer que todas las estructuras se encuentran en alguna de las etapas en las cuales se divide el proceso de corrosión. Desde el momento de la construcción de las estructuras se inician los procesos de difusión del dióxido de carbono (CO_2) y/o los cloruros (Cl^-) a través de la red de poros.

El concreto de cemento Pórtland confiere al acero embebido una protección de doble naturaleza, por un lado es una barrera física que lo protege del medio ambiente, y por otro, el líquido de poro permite la formación de una película pasiva sobre la superficie. La solución acuosa está constituida principalmente de iones OH^- , los cuales proveen una alcalinidad de alrededor de 13. La destrucción de la película pasiva puede originarse por la disminución de la alcalinidad del concreto, lixiviación

y por la presencia de cloruros en un determinado umbral crítico de concentración $\frac{[Cl^-]}{[OH^-]} > 0.6$ (Tutti, 1982; Sato, 1981). Una vez alcanzada la despasivación, el acero estará en condiciones de iniciar la corrosión, siempre y cuando exista humedad y oxígeno suficiente (Figura 1.1).

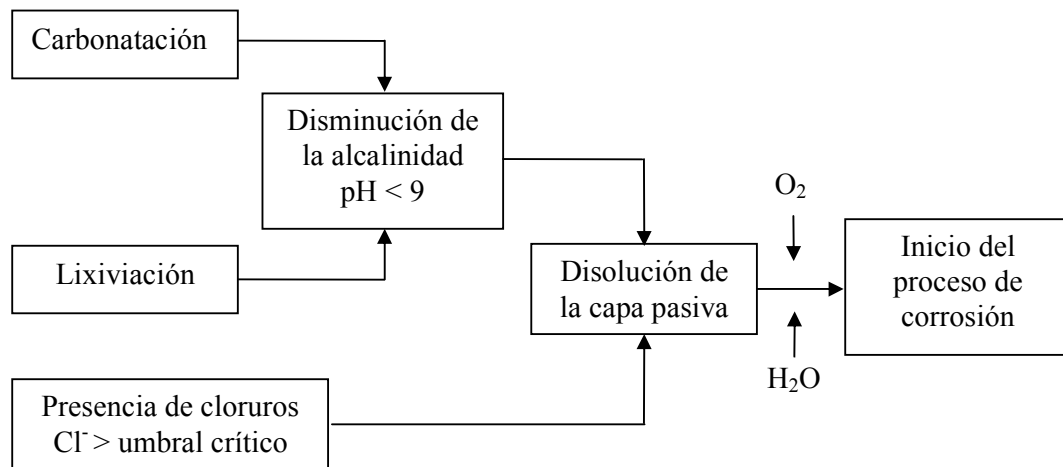


Figura 1.1 Diagrama de flujo del proceso corrosivo (Irassar, E.F 2001).

El proceso de corrosión del acero de refuerzo es el resultado de la formación de una celda electroquímica (Figura 1.2) constituida de cuatro elementos principales: ánodo, cátodo, conductor metálico y electrolito.

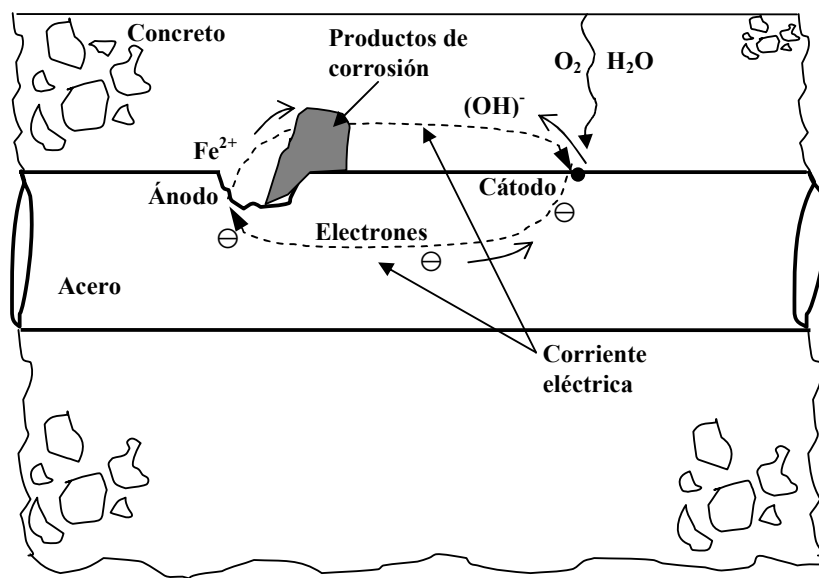
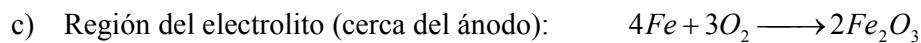
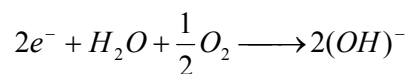


Figura 1.2 Esquema simplificado de la celda electroquímica de corrosión
(Young, F. et tal. 1998).

Las ecuaciones químicas que describen el proceso corrosivo son:



b) Región catódica:



Una vez iniciado el proceso, la velocidad de corrosión estará controlada por la resistividad del electrolito y la difusión del oxígeno en la zona del cátodo como se muestra en la Figura 1.3.

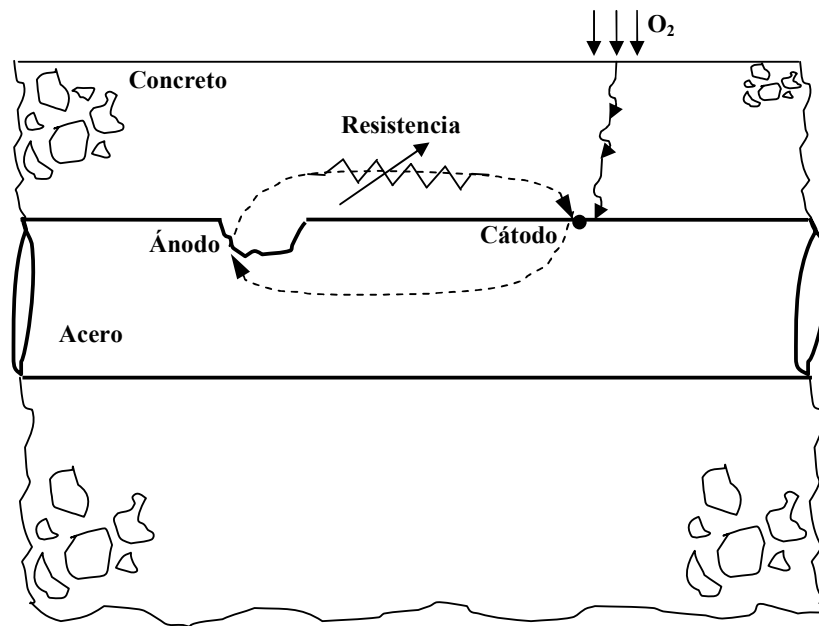


Figura 1.3 Parámetros que controlan la velocidad de corrosión (Young, F. et tal. 1998).

De acuerdo con el modelo de Tutti (1982) el proceso de corrosión puede ser diferenciado claramente mediante dos períodos. En primer lugar, se tiene un proceso de iniciación el cual corresponde con el tiempo que tarda la carbonatación y/o los cloruros en provocar la despasivación. Posteriormente, se inicia el período de propagación donde propiamente el acero se corroe hasta llegar a un deterioro inaceptable de seguridad, funcionalidad o estética de la estructura. La corrosión progresiva del acero de refuerzo no solo es un daño en si mismo del metal, si no que se traduce también en un deterioro irreversible del concreto donde la manifestación principal es el agrietamiento y desprendimiento del material. En el diagrama de la Figura 1.4 ilustra perfectamente las etapas naturales desde el período de iniciación hasta la generación del agrietamiento del concreto.

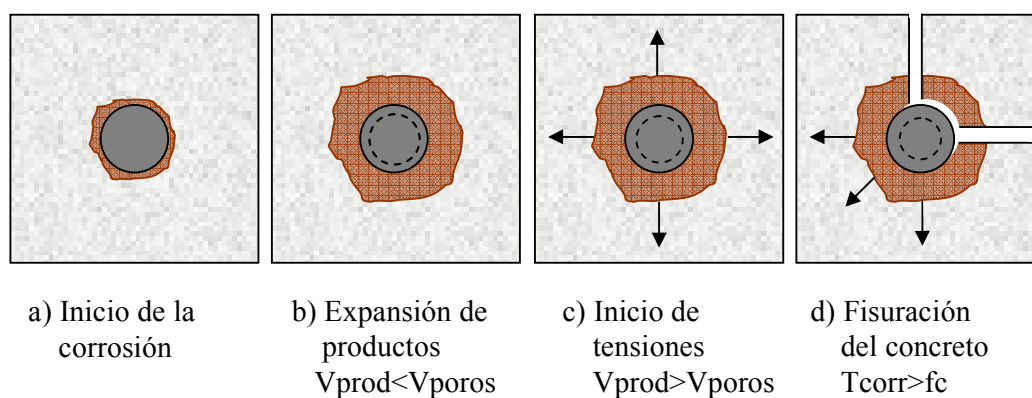


Figura 1.4 Proceso de fisuración del concreto (Weyers, R. 1998).

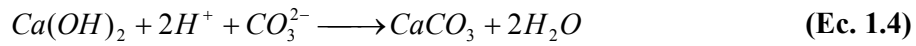
La corrosión del acero de refuerzo se puede presentar de forma generalizada o puntual, el primer caso corresponde generalmente a la corrosión por carbonatación, mientras que en el segundo caso se asocia con el ataque por cloruros.

1.3.1 Corrosión por carbonatación del concreto

La concentración de CO_2 en la atmósfera puede variar de 0.03% en ambientes rurales a 0.1% en ambientes urbanos. No obstante, altas concentraciones pueden ser encontradas en ambientes específicos de exposición tales como: túneles, estacionamientos cerrados y/o subterráneos, puentes, etc. El CO_2 presente en el aire es capaz de formar un ácido en solución acuosa que puede reaccionar con la pasta de cemento hidratada neutralizando la alcalinidad del concreto (Richardson, M.G., 1988; Jungermann B., 1982; Rosenberg, A., et tal., 1989); este proceso es conocido como *carbonatación*. El ácido formado en la red de poros reacciona con los compuestos de hidróxido, tales como: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH y KOH ; de éstos, el hidróxido de calcio es el que más rápido reacciona. Cuando la reducción en la concentración de hidróxidos llega hasta la superficie del acero, entonces se produce la despasivación (Papadakis, V.G., et tal., 1991).

Puesto que el proceso de carbonatación es un proceso gradual que continúa aún después de la neutralización de hidróxidos, las fases sólidas de la pasta de cemento pueden también reaccionar con el CO_2 disuelto produciendo un estado final amorfo de CaCO_3 , CaSO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ y H_2O (Richardson, M.G., 1988; Berger, R.L., 1972; Rosenberg A., 1989).

Los diferentes estados del proceso de carbonatación pueden ser explicados en términos de las siguientes ecuaciones (Ihekwaba, N.M., 1996):



De acuerdo con las anteriores reacciones químicas, se observa que el producto final principal es la precipitación de CaCO_3 , este compuesto es escasamente soluble a bajas concentraciones de CO_2 . Sin embargo, cuando las concentraciones son altas es posible que se forme bicarbonato de calcio ($\text{Ca}[\text{HCO}_3]_2$), el cual es un compuesto altamente soluble.

El ingreso del CO_2 depende principalmente de la porosidad del concreto, humedad relativa y de la estructura de la red de poros (Mietz, J., 1998). A diferencia de otros ácidos, el ácido carbónico no causa daño a la pasta de cemento, el efecto es neutralizar los álcalis precipitando carbonato de calcio, la formación de dicho compuesto disminuye la porosidad del concreto haciéndolo menos permeable y aumentando su resistividad eléctrica. Se ha visto además que el efecto de la carbonatación puede aumentar la resistencia mecánica (Chang, Ch. F., et al. 2005). No obstante, la carbonatación se vuelve un problema de deterioro cuando el acero está presente puesto que provoca la despasivación de dicho metal y en consecuencia la posibilidad del inicio la corrosión.

El tiempo de iniciación de la corrosión inducida por carbonatación es igual al tiempo que le toma al frente carbonatable alcanzar el acero. Dicho período puede variar dependiendo de diversos factores propios de la estructura y del medio ambiente. La corrosión causada por carbonatación ocurre más rápidamente cuando el recubrimiento del acero es muy pequeño. También el avance del frente de carbonatación se acelera cuando la reserva de álcalis es baja, esto es muy común que ocurra en concretos con bajos contenidos de cemento o fabricados con puzolanas. Asimismo, se ha observado que los ciclos de humedecimiento y secado del concreto pueden acelerar la carbonatación. Por otro lado, cuando existen cloruros en forma de cloroaluminatos de calcio hidratados (u otro tipo de enlace), estos pueden ser liberados por efecto de la carbonatación, haciendo la solución de poro más agresiva (Tutti, K., 1982; Alonso, C. and Andrade C., 1994; Sergi, G., 1986).

Cuando el frente de carbonatación alcanza el acero la capa pasiva es destruida, no obstante son necesarios factores adicionales para que se efectúe la evolución del proceso corrosivo. Por ejemplo, para que la velocidad de corrosión sea máxima es necesario que la humedad relativa esté próxima a la saturación (Figura 1.5). Precisamente, bajo el anterior precepto, el Comité de Concretos de Alemania ha propuesto un principio de reparación que consiste en secar el recubrimiento de concreto carbonatado con el fin de disminuir el riesgo de corrosión (Weydert, R. 2003).

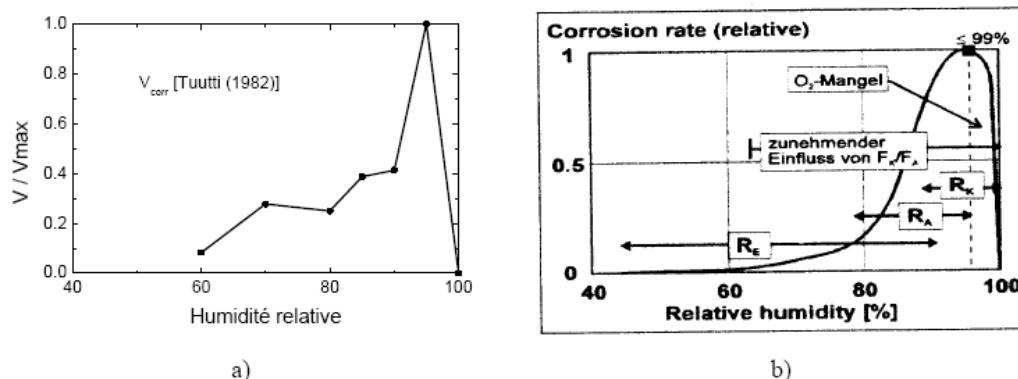


Figura 1.5 Evolución de la velocidad de corrosión en función de la humedad relativa:

- a) Evaluación experimental (Tutti, K., 1982). b) Esquema teórico (Hunkeler, F., 1997).

La velocidad de carbonatación del concreto tiende a disminuir con el tiempo debido a que los carbonatos precipitados en la zona superficial dificultan la difusión del CO₂ a mayor profundidad. Se han propuesto diferentes modelos para describir la velocidad de carbonatación, no obstante el modelo más empleado para evaluar dicho parámetro está basado en la siguiente expresión matemática:

$$d = K \cdot t^{\frac{1}{n}} \quad \text{(Ec. 1.5)}$$

Donde “d” es la profundidad de carbonatación (mm) y “t” el tiempo (años), cuando el exponente “n” es igual a 2, entonces la tendencia es una forma parabólica: $d = K \sqrt{t}$. El coeficiente K (mm/año^{1/2}) es considerado como una medida de la velocidad de carbonatación para concretos expuestos en condiciones medioambientales de servicio (Bertolini L. et al., 2004), dentro del factor K están implícitas todas las características intrínsecas del concreto y condiciones de exposición.

El método tradicional para monitorear la carbonatación del concreto está basado en el método colorimétrico utilizando el indicador de fenolftaleína. La solución normalmente es preparada mediante una proporción de polvo de fenolftaleína diluida en alcohol y agua: A este respecto el método RILEM CPC-18 recomienda una solución de 1% de fenolftaleína y 70% etanol. El cambio de pH es detectado mediante la aplicación de la solución sobre un corte fresco de concreto, la coloración violeta o morado indica un concreto sin carbonatación. Se ha reportado (Berke, NS. and Schiessl, P., 1988) que el mínimo valor de pH requerido para mantener la capa pasiva del acero embebido en el concreto es de 11.5. Por otro lado, diversos valores de viraje de la fenolftaleína han sido reportados, Parrot, L.J. (1987) menciona que el cambio de coloración se da en el rango de 8.3 a 10 de pH, por otro lado Miller, J.B. (1996) detectó que el cambio de coloración se da a un pH de 11 con una solución preparada con 1% de fenolftaleína y 96% de etanol. No obstante, diversos estudios

han demostrado que la carbonatación no es un fenómeno instantáneo si no gradual (Parrot, L.J. and Killoh, D.C., 1989; Rahman, A.A., and Glasser, F.P., 1989; Houst, Y.F. and Wittmann, F.H., 2002; Villain, G. and Platret, G., 2003). Es decir, aún cuando la fenolftaleína evidencia un cambio de pH a un tiempo determinado, la disminución del pH continúa aún por debajo del valor de viraje del indicador. Bajo este contexto y para cuantificar de mejor manera el grado de carbonatación del concreto, diversos métodos experimentales alternativos han sido aplicados (Villain, G., Thiery, M., Platret, G., 2007), a saber: análisis de la solución de poro con pH-metro, la microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia de masas, análisis termogravimétrico y gamadensimetría.

1.4 TÉCNICAS DE IDENTIFICACIÓN Y MONITOREO DE LA CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS DE CONCRETO REFORZADO

Las estructuras que presentan daños por corrosión del acero de refuerzo normalmente son inspeccionadas con el fin de identificar el origen y la magnitud del problema. Una vez que se ha cuantificado el deterioro, se proponen y ejecutan procedimientos de reparación encaminados en alcanzar la expectativa de vida de servicio programada, y en el mejor de los casos aumentar la vida útil. Para encontrar la solución óptima de reparación y evitar mayores problemas de corrosión en el futuro, es necesario concentrarse en la identificación del problema mediante medición de parámetros que describan objetivamente la magnitud del daño.

Precisamente basados en el principio teórico del fenómeno electroquímico de la corrosión, surgen técnicas electroquímicas de medición que cuantifican la magnitud del daño. La medición de potenciales de media celda y la resistencia a la polarización son los dos métodos más utilizados para inspeccionar y monitorear la corrosión. Asimismo, la cuantificación de la pérdida de masa del metal, mediciones de resistividad, análisis químicos (contenido de cloruros, etc.) y particularmente perfiles de carbonatación, son métodos adicionales que ayudan a identificar el problema de la corrosión. Las técnicas electroquímicas proporcionan diferentes tipos de información

(Figura 1.6) que pueden resultar en mayor o menor medida valiosas dependiendo la etapa y las condiciones en la que se realicen dichas mediciones (Bertolini, L., et al. 2004). Es importante destacar que la mayoría de estas técnicas son de carácter no destructivo, por lo tanto no ponen en riesgo la integridad de la estructura. Sin embargo, cabe señalar que a pesar de ser herramientas muy poderosas que han sido utilizadas por varios años, es necesario tener presente sus limitaciones y alcances para evitar falsas conclusiones.

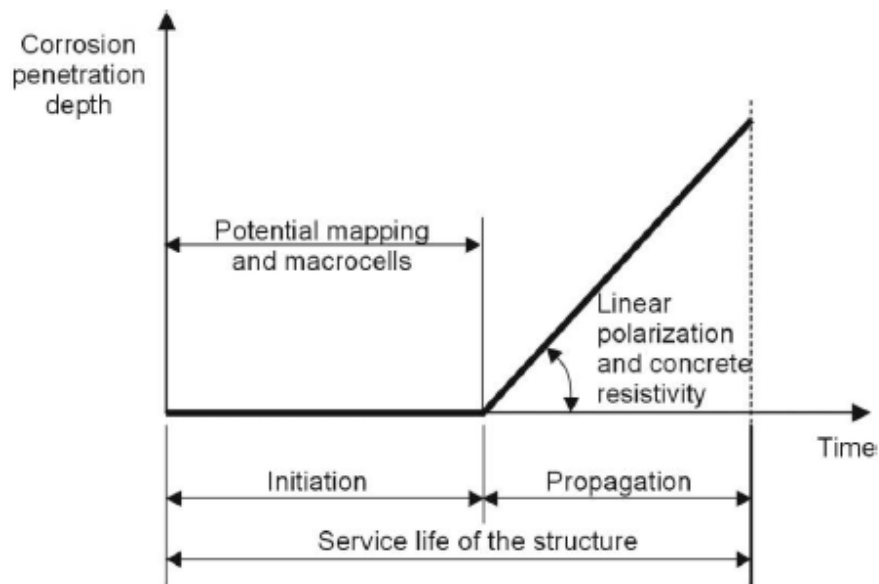


Figura 1.6 Tipos de información obtenidas de las técnicas electroquímicas.

1.4.1 Medición del potencial de corrosión

La medición del potencial electroquímico (mapeo de potenciales de corrosión) permite identificar las zonas activas y pasivas del acero dentro del concreto. Actualmente, esta técnica es la única reconocida mediante normas para identificar el estado de corrosión del acero de refuerzo. El procedimiento está descrito en la norma americana mediante el AINSI/ASTM C876 y en el RILEM se encuentra en la recomendación TC 154-EMC.

Las áreas donde hay corrosión son identificadas por medio de potenciales muy negativos, mientras que en zonas donde no hay corrosión los valores son menos negativos. Esta técnica proporciona información cualitativa sobre el riesgo de corrosión, las mediciones son obtenidas midiendo la diferencia de potencial entre la varilla y un electrodo de referencia. Los electrodos y valores de referencia más utilizados se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Potenciales de electrodos de referencia más utilizados.

Electrodo	Símbolo	Potencial vs. SHE
Calomel (Hg_2Cl_2) saturado	SCE	+241 mV
Cloruro de plata saturado	SSE	+199 mV
Cobre/sulfato de cobre saturado	CSE	+318 mV

El procedimiento estándar ASTM C-876 propone ciertos límites (Tabla 1.2) que establecen el grado de corrosión del acero (referenciados vs. CSE), sin embargo, y puesto que el potencial está afectado por la humedad, espesor del recubrimiento, grado de carbonatación, contenido de cloruros, etc., se recomienda correlacionar los valores obtenidos con experiencias previas de pruebas similares de laboratorio y campo, asimismo es preferible acompañar estas mediciones con otros parámetros.

Tabla 1.2. Valores de referencia de potenciales según ASTM (vs. CSE).

Potencial (mV)	Probabilidad de corrosión
< -200	90% de pasivación
- 200 a -350	Incierta actividad
> -350	90% de que ocurra

En el caso particular de estructuras de concreto reforzado corroídas por efecto de la carbonatación es importante conocer el comportamiento anódico y catódico de los potenciales. A este respecto, la Figura 1.7 se muestra el cambio gradual de los potenciales anódicos (curva “a”) y catódicos (curva “c”) como una función de la humedad relativa.

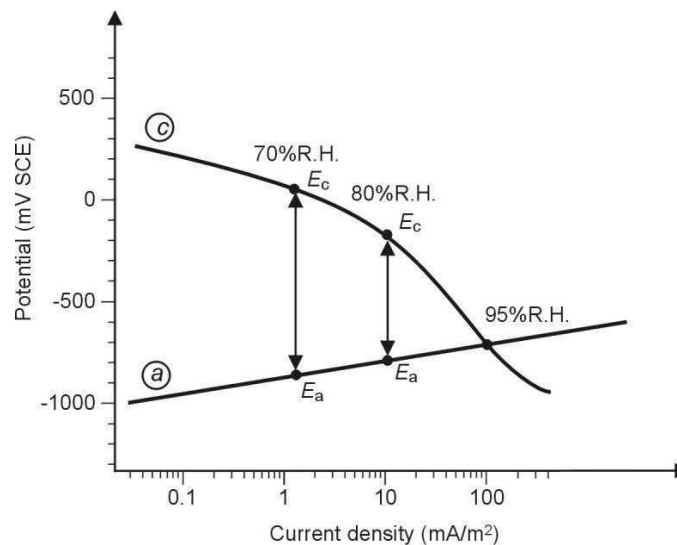


Figura 1.7 Comportamiento de la corrosión del acero en concreto carbonatado en función de la humedad relativa medioambiental (Bertolini L. et al., 2004: p.116).

De acuerdo con la Figura 1.7 se observa que cuando el contenido de agua está por arriba del equilibrio con el medio ambiente la corrosión del acero es determinada casi totalmente por la velocidad con la que el oxígeno llega al acero. De acuerdo con uno de los apartados anteriores, se confirma la fuerte dependencia del grado de corrosión para puntos de saturación altos. Por otro lado, cuando los valores de humedad son demasiado bajos, entonces ocurre el efecto denominado *caída óhmica*, el cual está asociado con la dificultad en la circulación de corriente de zonas anódicas a catódicas a través del concreto. La contribución de la caída óhmica en concretos carbonatados debe ser especialmente considerada puesto que, como se sabe, la resistividad eléctrica es más alta que en concretos alcalinos o no carbonatados. En este sentido, Glass G. K., et al. (1991) tratando de explicar el cambio del potencial de corrosión

como una función de la velocidad de corrosión (en concretos carbonatados), sugirieron que la contribución óhmica se aloja en la zona anódica (control ánodo-resistencia), ellos parten de la hipótesis de que la velocidad de corrosión es controlada por dicha zona, sin embargo, como se observa de la Figura 1.8 la reacción anódica es controlada por la resistividad del concreto.

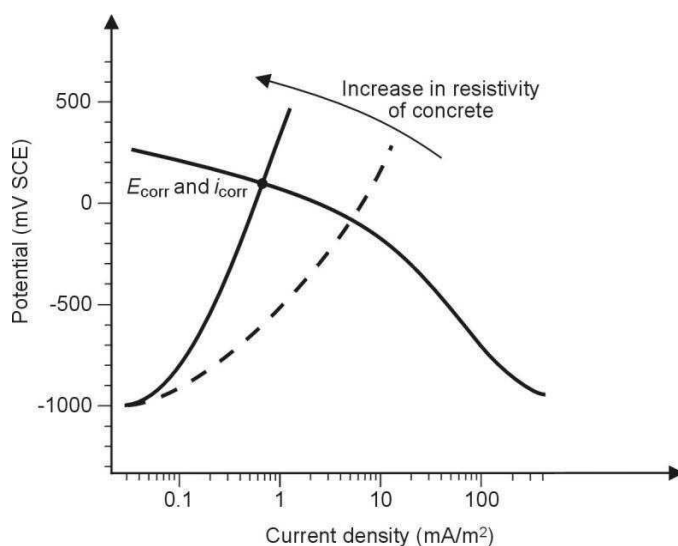


Figura 1.8 Mecanismo propuesto para la resistencia anódica en concretos carbonatados (Glass, G., et al., 1991).

1.4.2 Estimación de la velocidad de corrosión

La resistencia a la polarización (R_p) es la única técnica electroquímica capaz de cuantificar la velocidad instantánea de corrosión. Para obtener la R_p es necesario observar la linealidad de la curva de polarización justo alrededor del potencial de corrosión. El principio electroquímico de la técnica de polarización lineal está basado en la ecuación de Stern-Geary (1957) como se muestra en seguida:

$$I_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \left[\frac{\delta I}{\delta \phi} \right]_{\phi_{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{Ec. 1.6})$$

La “ R_p ” está definida por la pendiente de la curva generada entre el potencial y la densidad de corriente, mientras que “ B ” es una constante que es función de las pendientes anódicas y catódicas de Tafel, las cuales pueden ser determinadas por el método de pérdida de masa. Sin embargo, para efectos prácticos suelen ser tomados los valores de 26 y 52 mV para barras de acero en estado activo y pasivo, respectivamente (Andrade, C. y González, J.A., 1978). Para obtener la R_p , el barrido normalmente se hace a 0.167 mV/s y el rango de perturbación es de -20 a +20 mV.

Finalmente para obtener la velocidad de corrosión se utiliza la ecuación de la ley de Faraday:

$$V_{corr} = \frac{3.27 \times 10^{-3} I_{corr} EqM}{\delta} \quad (\text{mm/año}) \quad (\text{Ec. 1.7})$$

La I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) es la corriente de corrosión en un instante dado, “ δ ” (g/cm^3) es la densidad del metal y “EqM” es el equivalente en peso de óxidos. La constante (3.27×10^{-3}) tiene unidades de $\text{mm-g}/\mu\text{A cm año}$. Para la velocidad de penetración de la corrosión, las unidades suelen expresarse en $\mu\text{m}/\text{año}$, no obstante, en pruebas de laboratorio generalmente se expresa en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cuando el metal de estudio es acero, $1 \text{ mA}/\text{m}^2$ o $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, equivale a $90 \text{ g}/\text{m}^2$ y una velocidad de penetración de alrededor $11.7 \mu\text{m}/\text{año}$. Partiendo de valores cuantitativos de corrosión se puede calificar el daño de forma cualitativa como se observa en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Relación en términos cuantitativos y cualitativos de la velocidad de corrosión.

Velocidad de corrosión ($\mu\text{m}/\text{año}$)	Grado de corrosión
< 2	despreciable
2 a 5	bajo
5 a 50	moderado
50 a 100	alto
100 <	muy alto

De acuerdo con experiencias de campo y laboratorio se ha podido observar que la velocidad de corrosión puede llegar a tener una fuerte dependencia según la causa que origina el deterioro, es decir, si es por carbonatación o ataque de cloruros. Asimismo, dichos valores pueden estar influenciados por la humedad relativa del medio ambiente, tal y como se puede observar de la Figura 1.9.

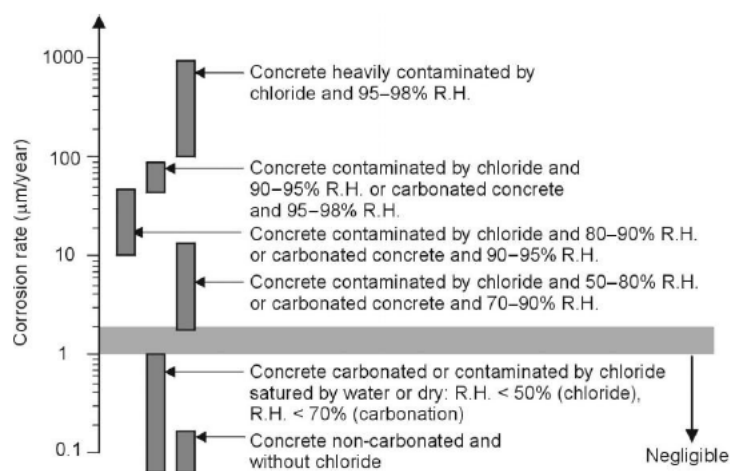


Figura 1.9 Valores típicos de la velocidad de corrosión en función del origen del daño y humedad relativa (Bertolini L. et al., 2004: 74).

Ya se mencionó anteriormente que la caída óhmica en concretos carbonatados juega un papel relevante en la cinética de corrosión, precisamente a este respecto en la Figura 1.10 se puede corroborar el efecto de la resistividad del concreto en la velocidad de corrosión.

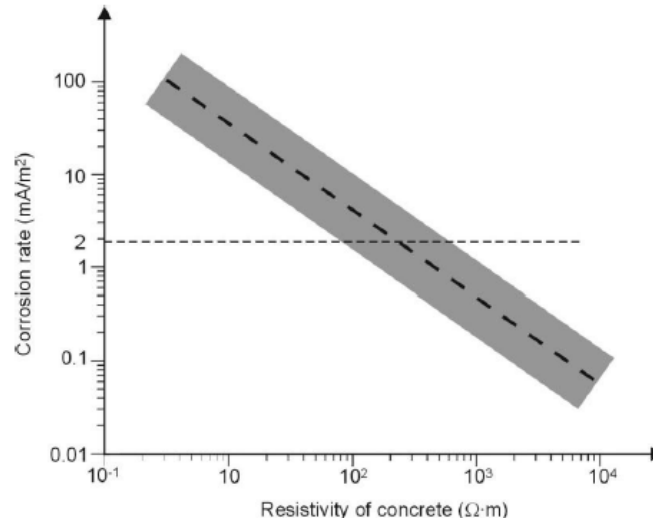


Figura 1.10 Comportamiento de la velocidad de corrosión en concreto carbonatado como función de la resistividad (Alonso, C., et tal., 1988).

1.4.3 Medición de la resistividad eléctrica del concreto

La resistividad eléctrica del concreto es una importante propiedad física la cual puede ser definida como la resistencia al flujo de corriente eléctrica a través de éste. El concreto puede ser considerado como un material semiconductor donde su resistividad varía sustancialmente dependiendo de un gran número de variables. Normalmente la corriente eléctrica es llevada por la red de poros gracias a los iones de Na^+ , K^+ , Ca^{++} , OH^- , SO_4^{--} , Cl^- , los cuales se encuentran disueltos en la solución de poro. Por lo tanto, los factores tales como la relación agua cemento (a/c), tipo de cemento, adiciones puzolánicas y el grado de hidratación afectarán directamente la resistividad del concreto. Los factores medioambientales tales como la temperatura y humedad tienen también un fuerte impacto sobre la resistividad del concreto (Saleem, M., et tal., 1996).

Las técnicas de medición de la resistividad eléctrica están basadas principalmente en la aplicación de corriente directa (CD) y alterna (CA). Las sondas (electrodos) para medición pueden ser usadas sobre la superficie o embebidas en el concreto. En el caso de técnicas basadas en CD se aplica un campo eléctrico constante entre dos

electrodos y se mide la corriente resultante por medio de una caída de voltaje en las terminales de una resistencia de valor conocido. En las técnicas de CA, las mediciones pueden ser llevadas a cabo por medio de los métodos de dos y cuatro electrodos (véase Figura 1.11). La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) es un procedimiento basado en CA que es capaz de aportar información de parámetros electroquímicos del sistema acero concreto, incluyendo la resistividad eléctrica del concreto.

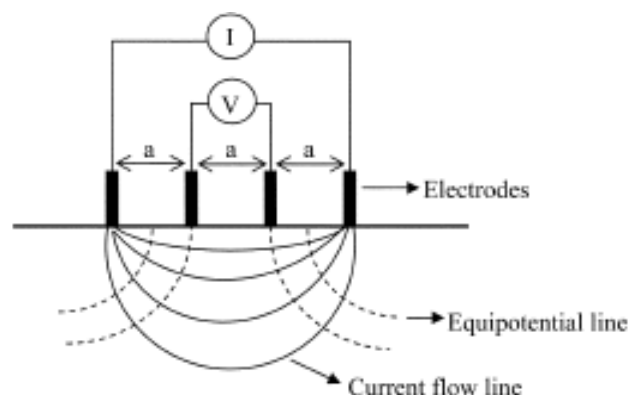


Figura 1.11 Representación esquemática de la prueba de la resistividad por el método de cuatro electrodos.

Recientemente el parámetro de la resistividad eléctrica del concreto está siendo cada vez más usado como una forma indirecta de evaluar diversas características del concreto, tal como: la difusividad del ion cloruro, el grado de saturación y la agresividad de la solución de poro (Berke, N.S., 1992; Andrade, C., et al., 1993). De acuerdo con Millard, S., et al. (1989), proponen también que éste parámetro puede ser usado para obtener información útil sobre el comportamiento del acero en corrosión dentro del concreto. Feliu et al. (1989) encontraron que la resistividad eléctrica del concreto guarda una relación inversamente proporcional con la velocidad de corrosión, dicha aseveración también fue respaldada por Glass G. K., et al. (1991), los cuales encontraron que el efecto de la resistividad del mortero sobre la velocidad de corrosión del acero está fuertemente influenciado por la humedad relativa del medio ambiente. Asimismo, López y González (1993) mostraron que el nivel de

saturación de los poros del concreto controla la resistividad y la velocidad de corrosión. No obstante, aún cuando se ha demostrado la influencia de la resistividad sobre la velocidad de corrosión, hoy en día existen importantes diferencias en los valores que proponen diversos autores para evaluar el grado de corrosión del acero (Hope, B.B., et al., 1985; Stratfull, R.F. 1968; Browne, R.D. 1982).

Se ha visto también que la resistividad eléctrica del concreto es un parámetro efectivo para evaluar el riesgo de corrosión del acero, particularmente cuando la corrosión es inducida por cloruros (Morris, W., et al. 2002). Asimismo, algunos autores (Browne, R.D. 1982; Morris, W., et al. 2002; Hussain, S.E., et al. 1995; Hope, B.B., et al. 1985; Cavalier, P.G. 1981) han asociado rangos de valores de resistividad eléctrica con el riesgo de corrosión del acero, como se observa en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4 Rangos de resistividad en términos cuantitativos y cualitativos de la corrosión.

Resistividad (Ohm . cm)	Riesgo de corrosión
> 20,000	despreciable
10,000 a 20,000	bajo
5,000 a 10,000	alto
< 5,000	muy alto

El movimiento iónico en los métodos de rehabilitación electroquímica es un factor determinante en la eficiencia y éxito de las reparaciones. A este respecto, se ha visto que la resistividad tiene influencia sobre la efectividad y durabilidad de la protección catódica en estructuras de concreto reforzado (Hunkeler, F., 1992; Polder, R.B. and Nuiten P.C., 1992; Polder R.B. and Nuiten, P.C., 1994). De manera similar, se ha encontrado que éste parámetro tiene influencia importante en la extracción electroquímica de cloruros y realcalinización electroquímica (Polder, R.B. and Hondel, 1992). Cuando en una estructura se encuentra una gran variación de valores

de resistividad, la implicación se traduce en una mayor dificultad para obtener una protección uniforme cuando se utilizan los métodos de protección catódica, extracción de cloruros y realcalinización electroquímica.

1.4.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

En los últimos años, la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) ha empezado a ser usada como una técnica no destructiva capaz de cuantificar la corrosión del acero embebido en el concreto. La impedancia (Z) es la relación de voltaje y corriente alterna; un voltaje alterno de 10 a 20 mV es aplicado al acero y la resultante de corriente y ángulo de fase es medida para varias frecuencias.

La respuesta a una corriente alterna es una impedancia compleja que tiene una componente real (resistiva) y otra imaginaria (capacitiva o inductiva) con valores Z y Z'' , respectivamente como se muestra en la Figura 1.12. Estudiando la variación de la impedancia con la frecuencia, es posible construir un circuito equivalente que de la misma respuesta del comportamiento del sistema acero-concreto.

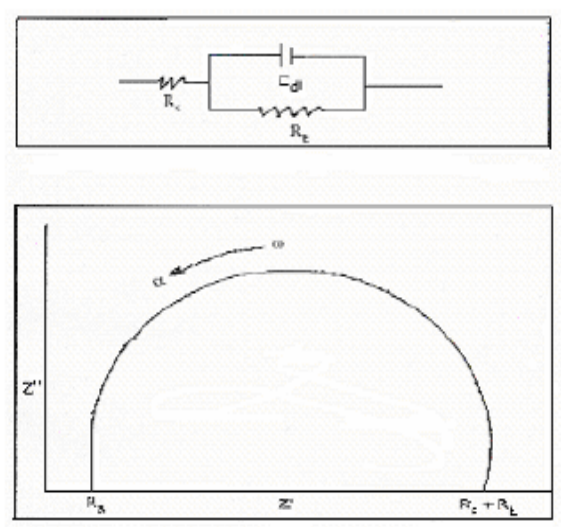


Figura 1.12 Diagrama de Nyquist para acero embebido en concreto.

Si dibujamos la impedancia imaginaria contra la impedancia real, el resultado es un semicírculo con diámetro igual a “ R_t ”. El semicírculo es desplazado del origen por un valor igual a “ R_s ” que representa la resistencia óhmica del recubrimiento del concreto entre el acero y el electrodo de referencia. Ahora, si tomamos en consideración el punto más alto del semicírculo, la frecuencia “ f ” puede ser encontrada y el efecto capacitivo de doble capa viene dado por la siguiente fórmula:

$$Cdl = \frac{1}{2\pi R_t f} \quad (\text{Ec. 1.8})$$

En la práctica, se ha visto que la respuesta de la impedancia resulta en una combinación de varios semicírculos, esto se debe a los diferentes componentes en paralelo que representan fenómenos característicos del sistema. El valor “ Cdl ” es importante porque puede ser usado para explicar el fenómeno de la corrosión.

La técnica de impedancia con A.C. puede ser capaz de proporcionar mayor información que la técnica de la resistencia lineal a la polarización (C.D. LPR), no obstante, el tiempo consumido por la prueba es mayor, además de que el procedimiento es limitado generalmente para ser usado en pruebas de laboratorio (MacDonald, D. 1991). La EIS es una poderosa técnica utilizada para caracterizar procesos electroquímicos no homogéneos o materiales con muchas fases tal como lo es el concreto. Es por ello que la EIS ha sido extensamente utilizada para evaluar la velocidad de corrosión del acero en el concreto. Además, y puesto que la técnica utiliza un amplio rango de frecuencias, se considera que puede dar con mayor detalle información acerca de los mecanismos cinéticos de las reacciones electroquímicas. De esta forma, no sólo es posible obtener valores de R_t (R_p) relacionados con la velocidad de corrosión a través de la fórmula de Stern-Geary, si no que además es factible obtener información complementaria del proceso de corrosión, tales como propiedades dieléctricas del concreto (rango de altas frecuencias) o características de la capa pasiva (muy bajas frecuencias) del acero (Andrade, C. and Alonso, C., 1996). Muchas investigaciones han usado la EIS para la caracterización del comportamiento

a la corrosión del acero en el concreto (Gu, P., et tal. 1994; MacDonald, D.D., et al.1988; Montemor, M.F., et tal. 1993; Kranc, S.C. 1993; Lay, P., et tal. 1985). Las pequeñas excitaciones (5 a 10 mV pico a pico) que se usan durante la prueba tienden a minimizar las distorsiones sobre el acero y los productos de corrosión o las especies adheridas (Husain, A., et tal. 2004).

1.4.5 Medición de la profundidad de carbonatación del concreto

La carbonatación puede modificar varias propiedades del concreto endurecido, no obstante, la despasivación del acero es la de mayor trascendencia por las implicaciones en el fenómeno de corrosión de estructuras de concreto reforzado. El procedimiento para evaluar el avance consiste en medir la profundidad del nivel de carbonatación de un corte fresco de concreto, la recomendación RILEM CPC-18 (1984) describe un procedimiento que puede ser aplicado en muestras de laboratorio o de campo.

La profundidad de carbonatación es la distancia promedio d_k (medida en mm) de la superficie externa del concreto al eje de la región donde inicia la coloración violeta (por efecto del indicador químico). Normalmente en la práctica, el frente tiene una trayectoria irregular, por lo tanto el valor promedio y máximo (d_{kmax}) deberán ser registrados de acuerdo al caso que se trate tal como se muestra en la Figura 1.13.

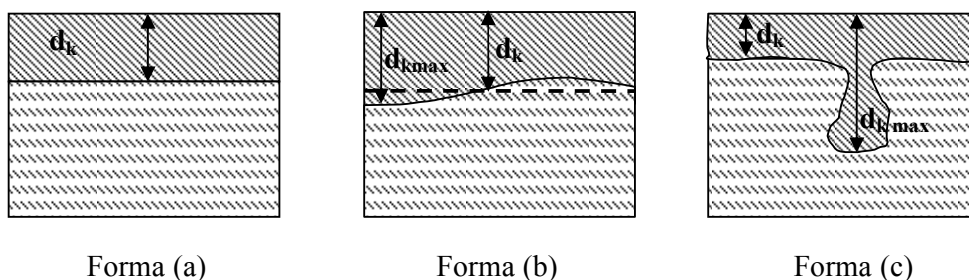


Figura 1.13 Formas comunes de los frentes de carbonatación (a) uniforme, (b) irregular y (c) muy irregular.

Cabe mencionar que para el caso del inciso “c” no es válido calcular el promedio. Algunos otros autores recomiendan que además del promedio, la desviación estándar debiera ser reportada (Pentti, M. 1999; COST 521, 2003). Se recomienda que la precisión de las lecturas deberán hacerse con un aproximación de 0.5 mm. En el caso de mediciones hechas en elementos expuestos al medio ambiente, es preciso tener en consideración la dirección predominante del viento en la zona, así como la posición del elemento de interés con respecto al arreglo estructural.

La medición de la profundidad debe hacerse durante los 30 segundos inmediatos a la aplicación del indicador (Shaw, J. 2003). Por otro lado, cuando el concreto está demasiado seco es posible atomizar un poco de agua antes de aplicar la fenolftaleína, esto ayudará a visualizar de mejor manera el perfil. Aún cuando se recomienda que la solución del indicador sea preparada en partes iguales de agua y alcohol, en algunos casos no se percibe claramente el cambio de coloración, por lo tanto se recomienda aumentar la proporción de alcohol.

Finalmente, el progreso de la carbonatación en los elementos estructurales no debe limitarse en reportar la profundidad del frente, se recomienda utilizar la expresión propuesta de la raíz cuadrada del tiempo para estimar la velocidad de carbonatación (K). De esta forma y considerando además el recubrimiento de concreto es posible estimar el tiempo de despasivación del acero.

1.5 MÉTODOS DE PREVENCIÓN Y REHABILITACIÓN EN ESTRUCTURAS DE CONCRETO REFORZADO PROPENSAS A LA CORROSIÓN

A fin de comprender el significado de los términos “rehabilitar” y/o “reparar”, partiremos de algunas definiciones que han sido propuestas en algunas referencias bibliográficas. De acuerdo con el ICRI (Concrete Repair Terminology, 2008) y el ACI 116R - 90 (Cement and Concrete Terminology, 1990) se entiende por rehabilitación al proceso de reparar o modificar una estructura a una condición útil deseada. En relación con Etebar, K. (1996), el objetivo de una “reparación” consiste en restaurar o reforzar alguna propiedad específica como la durabilidad, resistencia

estructural, funcionalidad o apariencia. Por otro lado, Walker, M. (1999) especifica que el término “rehabilitar” se refiere a llevar un cierto control de la degradación permitiendo a la estructura continuar dando servicio. Analizando las anteriores definiciones expuestas, se detecta que en algunos casos no se mencionan las diferencias entre ambas palabras, sin en cambio revisando ambas definiciones se observa que existe poca o nula diferencia en el significado de ambos términos, lo que nos lleva a pensar que pueden ser usados de forma indistinta.

Aún cuando muchas obras de concreto han sido diseñadas y construidas bajo criterios de durabilidad, también es cierto que existen ambientes altamente agresivos que han provocado la degradación prematura de estas estructuras. En tal caso, es necesario intervenir para recuperar y garantizar la vida de servicio.

Es importante resaltar que el mantenimiento y rehabilitación con métodos convencionales permite cumplir en menor grado con criterios de sustentabilidad, puesto que conllevan a la utilización de nuevos materiales. A diferencia de los métodos no convencionales (Técnicas electroquímicas) de intervención, los cuales cumplen en un sentido más amplio con el concepto de sustentabilidad puesto que no requieren de una substitución de materiales. Es preciso señalar que la aplicación oportuna y preventiva permite alcanzar una mayor eficiencia de las técnicas electroquímicas.

El conocimiento exacto de los mecanismos en las reacciones del proceso corrosivo, son prerequisite indispensable para establecer procedimientos y materiales idóneos que permitan llevar a cabo la reparación (Gentil, V. 2003). En este orden de ideas, el extenso desarrollo de nuevos métodos y materiales de reparación y protección de estructuras de concreto, ha propiciado en el mejor de los casos, generar normas que establezcan procedimientos y usos de productos (Raupach, M. 2004). Un ejemplo de esta tendencia, es la norma europea EN 1504 la cual establece las regulaciones sobre procedimientos y materiales que deberán ser considerados en las reparaciones de estructuras de concreto de países miembros de la comunidad europea.

Por otro lado, dentro de los criterios utilizados para la elección de métodos y materiales de reparación, deberá tenerse presente los aspectos de compatibilidad con el sistema estructural, materiales (Morgan, D. R., 1996) y condiciones medioambientales. Desde el punto de vista de la corrosión del acero, el entendimiento de la naturaleza del fenómeno de deterioro, nos lleva a pensar que la reparación deberá cumplir (entre otras cosas) estrictamente con requisitos de compatibilidad electroquímica. A este respecto, ha habido ciertas controversias sobre los tipos más apropiados de materiales y sistemas de reparación, capaces de proveer dicha característica (Heiman, J. L. 1991; Gulikers, J. J. 1991; Plum, D. 1991). Aún cuando exista una buena elección del material y método de reparación, los efectos sinérgicos del medio ambiente pueden provocar un desequilibrio electroquímico (Vaysburd, A. M. 2006) a la estructura tratada, provocando la reactivación del mecanismo de degradación.

Cuando se decide intervenir una estructura que presenta deterioro por corrosión, por lo general se cuentan con tres estrategias a elegir. La primera consiste en restaurar, que significa remover todas las partes deterioradas y reemplazar por materiales nuevos, evidentemente representando un gran volumen de trabajo y costos. La segunda estrategia consiste en mantener la estructura en el estado que se encuentra, por lo general esta es la opción más comúnmente adoptada (Johnstone, R R. 1996) puesto que solo implica hacer pequeños parches evitando que la corrosión se propague. Finalmente, la tercera estrategia radica en implementar tratamientos capaces de mantener niveles bajos en la velocidad de corrosión del acero. En los dos últimos casos es donde precisamente las técnicas electroquímicas (protección catódica, extracción de cloruros y realcalinización) tienen mayor aceptación, no obstante, y puesto que la información sobre su efectividad es limitada, estos tratamientos han sido tema de fuertes controversias.

Ya se mencionó anteriormente que los métodos de reparación pueden ser clasificados como convencionales y no convencionales. No obstante, el término “convencional” puede resultar ambiguo cuando la generación de métodos y materiales se encuentra en constante evolución. Los métodos electroquímicos de rehabilitación, son normalmente considerados en la categoría de los no convencionales puesto que su

aplicación requiere de conocimientos teóricos de diferentes disciplinas tales como la química, física y electroquímica.

1.5.1 Métodos convencionales de reparación

Los métodos tradicionales para proteger y reparar estructuras de concreto han sido ampliamente utilizados por varias décadas, incluso su uso tiene vigencia debido a los bajos costos que representan. La gama de técnicas es amplia y diversa, al grado que algunas son utilizadas sobre el acero y otras en el concreto.

El manejo de relaciones agua/cemento bajas, es quizá la manera más básica de proteger al concreto, el principio consiste en disminuir la porosidad y permeabilidad. Este mismo efecto puede ser obtenido con el uso de adiciones minerales (puzolanas, escorias, etc.), las cuales son capaces de densificar la estructura evitando el ingreso de agentes agresivos externos. No obstante, las malas prácticas contractivas y de diseño pueden dar origen a la aparición de grietas que nulifiquen por completo el efecto benéfico de las adiciones. Por otro lado, la adición de inhibidores de corrosión (anódicos y catódicos) en la mezcla de concreto permite generar un entorno químicamente favorable para el acero, sin embargo se ha visto que el efecto tiene un carácter temporal.

Las barras de acero inoxidable han surgido como una alternativa para incrementar la resistencia a corrosión del refuerzo (Cox, R. N. and Oldfield, J. W. 1996). Sin embargo, el uso de estos aceros suele tener aplicaciones muy limitadas debido a su alto costo económico de producción, es por ello que algunos fabricantes se han dado a la tarea de seguir investigando sobre esta línea. Precisamente al respecto, muy recientemente se han fabricado barras de refuerzo más económicas que muestran una resistencia al ataque por cloruros de hasta 20 veces más que una barra de acero convencional (Bertolini, L. et al. 1998). A este respecto, Tittarelli, F. y Moriconi, G. (2006) detectaron que en concretos agrietados con refuerzo de acero inoxidable la corrosión es menor comparado con concretos recubiertos de materiales innovadores tales como compuestos hidrófobos y recubrimientos base epóxico-cementante.

Recientemente se han venido utilizando recubrimientos flexibles a base de una mezcla de polímero y cementante (Pistolesi L. C., et al. 1997), las bondades de estos materiales compuestos radica en su baja permeabilidad, fuerza de adherencia y flexibilidad.

Uno de los materiales más novedosos utilizados para proveer una mayor durabilidad al concreto son los recubrimientos hidrófobos (Wong, K. H., et al. 1983; McGettigan, E. 1990), estos compuestos son capaces disminuir considerablemente la absorción de agua del concreto. No obstante, la durabilidad de estos materiales depende considerablemente de la profundidad de penetración, también pueden verse afectados por los álcalis del concreto y agentes atmosféricos (Basheer, P. A. M. 1995; Calder, A. J. J., et al. 1996; Cleland, D. J. and Basheer, P. A. M. 1998; Vries, H., et al., 1998; Jones, M. R., et al. 1995). Por lo tanto, con el fin de optimizar el uso de estos agentes hidrófobos, recientemente se ha propuesto agregarlos directamente a la mezcla de concreto, magnificando de esta forma su efecto en todo el volumen del elemento estructural (Mailvaganam, N. P. 1984; Fratesi, R., et al. 1997; Tittarelli, F., et al. 2000).

1.5.2 Métodos no convencionales de reparación

La aplicación de las técnicas electroquímicas (TE) como métodos no convencionales de intervención y mantenimiento han despertado gran interés en el campo de la Ingeniería Civil. En algunos de los países industrializados se tienen experiencias de implementación de las técnicas, no obstante, el número trabajos reportados explicando las condiciones de aplicación no es abundante (Rincón, T. 1994; Helene, P. 1994; Pollet, V. 2000; Bize, B. 2001; Raharinaivo 1992; Chatterji, S. 1994; Fajardo, G., et al. 2006). Algunos de estos avances solo han podido ser incluidos en reglamentos y normas de carácter local y regional.

Actualmente existe un claro consenso de que solo hay dos y en algunos casos tres técnicas (protección catódica, extracción electroquímica de cloruros y realcalinización) capaces de controlar o disminuir hasta un nivel despreciable la corrosión del acero de refuerzo (Slater, J. E. 1976).

Las TE son capaces de detener o retrasar los procesos anódicos o catódicos de la corrosión mediante la polarización del acero y por los cambios químicos del concreto. Dichas técnicas involucran la aplicación de campos eléctricos al sistema acero-concreto, el arreglo (Figura 1.14) consiste en colocar en la superficie del concreto un metal conductor denominado ánodo, conectado éste a su vez a la polaridad positiva de una fuente de corriente directa, mientras que el polo negativo se conecta al acero de refuerzo. El flujo de corriente en la celda propiciará condiciones físicas y químicas que facilitarán el reestablecimiento de la pasividad del acero. No obstante, cabe aclarar que algunos de los fenómenos que ocurren durante la etapa del tratamiento, no necesariamente están directamente relacionados con la aplicación del campo eléctrico.

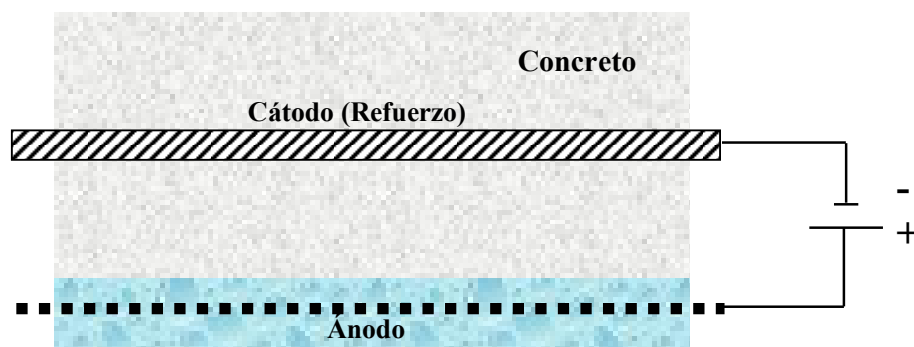


Figura 1.14 Celda electroquímica básica utilizada en las TE.

En el caso de las TE no es necesario remover grandes cantidades de recubrimiento de concreto, solo será suficiente con resanar desconchamientos y agrietamientos localizados. De acuerdo con lo anterior, es posible deducir que los mayores beneficios económicos de las TE se obtienen cuando las intervenciones se llevan a cabo antes de que el daño se extienda por todo el elemento estructural, es decir de manera preventiva.

Las TE comparten principios y detalles en común, las principales diferencias radican en la cantidad de corriente eléctrica que fluye y la duración del tratamiento, tal como se detalla en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5. Principales diferencias entre las técnicas electroquímicas.

Técnica electroquímica	Duración de la aplicación	Densidad de corriente típica
Protección catódica:		
<ul style="list-style-type: none"> • Corriente impresa • Ánodos de sacrificio 	Permanente	10 mA/m ²
Extracción de cloruros	Semanas o meses	1 A/m ²
Realcalinización	Días o semanas	1 A/m ²

En el caso particular de estructuras de concreto reforzado dañadas por la carbonatación, la realcalinización es la técnica recomendada para recuperar la alcalinidad del concreto y con ello prevenir y/o contrarrestar la corrosión del acero. Una de las ventajas de esta técnica radica en su mecanismo de acción, ya que ésta considera y elimina alguno de los componentes de la celda de corrosión. Actualmente son reconocidas al menos dos variantes de la técnica ya que la recuperación de la alcalinidad puede ser alcanzada, en primer lugar, por medio de la aplicación (sobre la superficie del concreto) de emulsiones cementantes o soluciones alcalinas que penetran por la red de poros mediante mecanismos de difusión y absorción. La segunda variante, considerada de mayor efectividad, consiste en suministrar un flujo de corriente eléctrica, el cual propicia la reacción de hidrólisis en la zona del acero, dando lugar a la formación de iones OH⁻.

1.5.2.1 Protección catódica y criterios eficiencia

La protección catódica (CP, por sus siglas del inglés) del acero de refuerzo ha sido aplicada durante casi tres décadas en estructuras que sufren daño por corrosión. La CP es particularmente aplicada en los casos donde la corrosión es debida al ataque por cloruros.

El principio de la CP se basa en llevar el potencial del acero hacia valores más negativos, reduciendo de esta forma la diferencia de potencial entre sitios anódicos y catódicos; también se ha observado que la corriente de corrosión puede ser reducida a valores despreciables. Es importante mencionar que la implementación de esta técnica es de carácter permanente por lo tanto requiere de un mantenimiento periódico. Para la aplicación de la CP existen básicamente dos métodos: por ánodos de sacrificio y por corriente impresa.

En el caso de ánodos de sacrificio, un metal más activo (ánodo) es conectado al refuerzo funcionando el recubrimiento de concreto como un medio electrolítico. De esta forma la corrosión toma lugar en el ánodo y no en el refuerzo. En el caso de corriente impresa un ánodo inerte se conecta al refuerzo y una corriente directa es aplicada cambiando el potencial hacia valores catódicos. Se ha observado que el proceso catódico es capaz de producir alcalinidad en las inmediaciones del refuerzo por la hidrólisis del agua.

El control de eficiencia de ésta técnica esta basado normalmente en el valor de potencial alcanzado durante la aplicación. Es importante reconocer que no existe un potencial fijo de inmunidad puesto que éste valor depende de diversas variables, dentro de las que destacan el contenido de cloruros, pH del concreto y tipo de cemento.

La cantidad de despolarización es el criterio mayormente utilizado para evaluar la eficiencia de la técnica. Las condiciones de prevención y protección en este caso se alcanzan cuando el potencial decae menos de 100 mV dentro de un período de tiempo de 4 a 24 horas medido inmediatamente (0.1 a 1 segundo) después de

interrumpir el circuito (NACE ESTANDAR RP0290-90); este criterio aplica para estructuras de concreto en condiciones atmosféricas. En relación a estructuras enterradas o sumergidas, un valor de potencial aplicado de -720 mV o menos (vs. electrodo de Ag/AgCl), es suficiente para lograr la protección.

El potencial alcanzado durante la aplicación es también un criterio normalmente utilizado para evaluar el grado de protección. En el caso de estructuras de concreto reforzado expuestas a la atmósfera, la cantidad de polarización en las primeras 24 horas deberá ser como mínimo de 100 mV.

La prueba de potencial y corriente ($E - \log I$) es quizá la herramienta menos empleada para evaluar la CP, dicho criterio se describe en la norma estándar de NACE RP0290-90 (NACE, 1990). El procedimiento consiste en determinar la mínima corriente de flujo entre el ánodo y el refuerzo, tal que proteja contra la corrosión. Un ejemplo de gráfica generada por la medición del potencial del refuerzo en función del logaritmo de la corriente es mostrada en la Figura 1.15, la corriente requerida para la protección catódica se obtiene tomando el valor al inicio del comportamiento lineal de la gráfica $E - \log I$. No obstante lo anterior, es preciso mencionar que dicho procedimiento es puramente empírico puesto que no tiene un soporte basado en la teoría electroquímica de la corrosión.

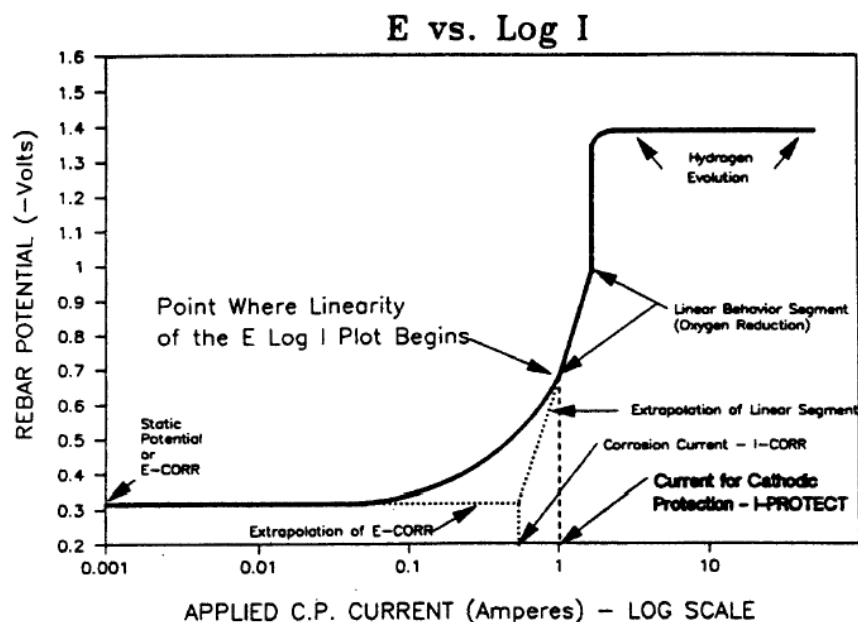


Figura 1.15 Relación E – log I para obtener la corriente mínima entre ánodo y cátodo.

Finalmente la técnica de verificación de pasividad (PVT) es un procedimiento alternativo para evaluar la eficiencia de la CP sin necesidad de desconectar el circuito. La técnica esta basada en el principio de la espectroscopia de impedancia electroquímica, pero para la aplicación estructuras de concreto reforzado, el principio consiste en aplicar una corriente modulada confinada en un área específica. La medición de la corriente puede ser aplicada en estructuras protegidas catódicamente, la respuesta es analizada por el equipo a diferentes frecuencias, de esta forma se producen mediciones que son capaces de describir la condición de corrosión del refuerzo.

1.5.2.2 Extracción electroquímica de cloruros y criterios de eficiencia

La extracción electroquímica de cloruros (EEC) es el proceso por el cual los iones cloro son removidos del interior del concreto por medio de la migración iónica. El procedimiento consiste en colocar un ánodo embebido en un medio electrolítico básico, los cuales son alojados en la superficie del concreto. La aplicación de una corriente directa hace que los iones cargados negativamente migren hacia el ánodo

con carga positiva, de igual forma otros iones pueden tener el mismo efecto dependiendo del carácter de su carga. Normalmente, los parámetros considerados en el proceso de extracción de cloruros son la densidad de corriente y la duración del tratamiento. El cálculo para la predicción de la cantidad de cloruros extraídos normalmente es hecho utilizando modelos fisicoquímicos y mediante la estimación del número de transporte. De acuerdo con las experiencias adquiridas hasta el momento, se sabe que alrededor del 50% de cloruros pueden ser removidos, la cantidad iones removidos se incrementa con la carga.

La ausencia de normas reconocidas sobre la EEC a nivel mundial, evidencia el hecho de la falta de acuerdos respecto a los criterios de eficiencia utilizados. No obstante, hasta el momento existe un claro consenso que el contenido de cloruros a nivel del acero es la mejor forma de evaluar el éxito de la técnica.

El monitoreo del contenido de cloruros durante el tratamiento es realizado básicamente mediante dos formas. Una es extrayendo corazones de concreto de la estructura y analizando los perfiles del ion cloro. La segunda forma consiste en monitorear la evolución del contenido de cloruros en la solución electrolítica.

El uso de técnicas electroquímicas de monitoreo también ayudan a establecer el grado de beneficio obtenido por la EEC al final del periodo de aplicación. La medición del potencial y la velocidad de corrosión pueden ser llevadas a cabo mediante la utilización de equipos portátiles que utilicen la técnica de la corriente confinada. No obstante, para obtener una mayor certidumbre de las mediciones deberá considerarse un periodo de despolarización del acero, a este respecto un valor de potencial uniforme es un buen indicativo. El grado de humectación del concreto también afecta los valores de potencial y velocidad de corrosión.

La durabilidad de la reparación es también considerada un factor de eficiencia, en relación con este punto, un periodo de al menos 10 años sin ninguna intervención se considera razonable. No obstante, para prolongar la vida de la reparación se

recomienda aplicar algún recubrimiento sobre el concreto para impedir o retardar el reingreso de los cloruros.

1.5.2.3 Realcalinización del concreto y criterios de eficiencia

Como ya se mencionó anteriormente, la realcalinización es un método que tiene por objetivo prevenir o detener la corrosión del acero inducida por la carbonatación del concreto. En el caso particular de la realcalinización electroquímica, el principal beneficio es la repasivación del acero por la recuperación del pH en las inmediaciones del acero.

A pesar de que la técnica ha sido utilizada por más de veinte años, en la actualidad no existe un claro consenso sobre los criterios de eficiencia de la técnica. Algunas de las variables utilizadas para evaluar la CP y EEC han sido aplicadas también en la realcalinización electroquímica, no obstante y de acuerdo con las experiencias adquiridas, existen pocos reportes que presenten explícitamente las condiciones de operación y medición de dichas variables.

En el siguiente capítulo se abordará con mayor detalle la realcalinización electroquímica del concreto carbonatado, por ser el tema principal de estudio. Se hace una revisión exhaustiva de las principales variables que influyen en favor o en contra de la realcalinización, de manera especial se abordan los parámetros que intervienen en la eficiencia de la técnica.

1.5.3 Efectividad de las reparaciones

Para poder medir y comparar la efectividad in situ de diferentes reparaciones es importante definir el término “efectividad”, también es importante conocer los medios de cómo debe medirse y cuantificarse. Una reparación puede ser eficaz si se ha alcanzado el comportamiento deseado originalmente.

Los requisitos múltiples que debe cumplir una reparación son ilustrados por Emmons y Vaysburd, A.M. (1993), ellos mencionan que una reparación durable significa

“producir una reparación a bajo costo con un limitado y predecible grado de cambio en el tiempo y sin deterioro a largo de su vida proyectada”.

La efectividad de una reparación puede ser alcanzada básicamente en dos niveles: técnico y de proceso. El nivel técnico se refiere a las acciones físicas que tienen que ver con la ejecución propia de la reparación. En tanto, el nivel de proceso tiene que ver con la calidad de la planeación y dirección de la reparación (Mott MacDonald Ltd. 2003). Asimismo, para que una reparación sea efectiva varios factores deberán considerarse, de acuerdo con King E.S. y Ecob, C.R. (1993) se proponen los siguientes criterios:

- Estructural: Poseer el requerimiento de propiedades estructurales.
- Protección: Proveer protección al refuerzo.
- Aplicación: Puede ser aplicada con algunas restricciones.
- Durabilidad: Una vez realizada la reparación esta permanece en su lugar
- Aspecto: Capacidad de poseer un apropiado acabado.

CAPÍTULO 2

REALCALINIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CONCRETO REFORZADO CARBONATADO

2.1 INTRODUCCIÓN

La técnica de la realcalinización electroquímica es relativamente reciente debido a que fue en 1988 cuando Miller (1988) realizó la patente del proceso electroquímico para transportar una solución alcalina (realcalinización) al interior del concreto. El nombre proviene de la acción por el cual el sistema poroso del concreto recobra la alcalinidad perdida durante el proceso de carbonatación.

El principio de aplicación esta basado básicamente en los mismos fundamentos utilizados en la protección catódica y extracción electroquímica de cloruros; fundamentalmente las variantes son: la densidad de corriente el tiempo de aplicación y el tipo de electrolito. La recuperación de la alcalinidad del concreto se debe principalmente a la generación de OH^- en la superficie del acero, se reconoce además que otros fenómenos contribuyen a nivel de la superficie de la superficie del concreto tratado. Por otra parte, se han identificado algunos factores asociados al tipo de estructura que intervienen en la eficiencia de la técnica, a saber: el tipo de cemento, calidad del concreto, espesor y uniformidad del recubrimiento grado de corrosión del acero, principalmente. En relación con los criterios de aceptación y eficiencia normalmente se han utilizado los indicadores químicos de pH, el potencial de corrosión, el flujo total de carga y la medición de perfiles iónicos. En otro orden de ideas se han asociado diversos efectos adversos de la realcalinización electroquímica, tales como: la posibilidad de desarrollar la reacción álcali-agregado, fragilización del acero por absorción de hidrógeno y pérdida de adherencia entre el acero y concreto.

La técnica de realcalinización ha sido utilizada en trabajos de campo, sin embargo existen pocos reportes escritos sobre estas experiencias. También existen algunos trabajos experimentales de laboratorio, sin en cambio no han sido suficientes para resolver las controversias relacionadas con la durabilidad de la reparación, a saber: tipo de estructuras que pueden ser tratadas, parámetros para medir la eficiencia e influencia de los parámetros de aplicación.

2.2 PRINCIPIO DE LA TÉCNICA DE REALCALINIZACIÓN ELECTROQUÍMICA (RAE)

De forma similar a la extracción electroquímica de cloruros, la técnica de realcalinización está basada en la aplicación de un campo eléctrico al sistema acero-concreto con el objeto de inducir determinados procesos a nivel de la matriz de concreto así como de la interfase. A nivel local, en las inmediaciones de la interfase acero - concreto, el pH aumenta y las condiciones (relativas al concreto) que inducen la pasivación del acero pueden ser regeneradas. Es importante reconocer, como se describe más adelante, que algunos de los fenómenos que ocurren paralelamente contribuyen en la realcalinización; a pesar de no estar directamente asociados con el campo eléctrico.

La aplicación de la técnica supone el paso de una corriente directa a través del concreto, entre el acero de refuerzo y un ánodo colocado sobre la superficie del concreto inmerso en un electrolito, se recomienda que el metal sea de un material inerte para evitar la disolución dentro del electrolito (Ihekwaba, N.M. et al. 1996). La corriente eléctrica suministrada es generalmente de 1 A/m^2 aplicada durante periodos que van de 7 a 21 días. En una aplicación tradicional de campo (Figura 2.1) se utiliza una pasta a base de papel de celulosa saturada en una solución 1 M de carbonato de sodio. Otras variantes de esta técnica han sido desarrolladas comercialmente por las compañías Ciment d'Obourg y Freyssinet, cuya diferencia principal es que la corriente eléctrica es obtenida mediante el uso de ánodos de sacrificio (Pollet, V. 1997).

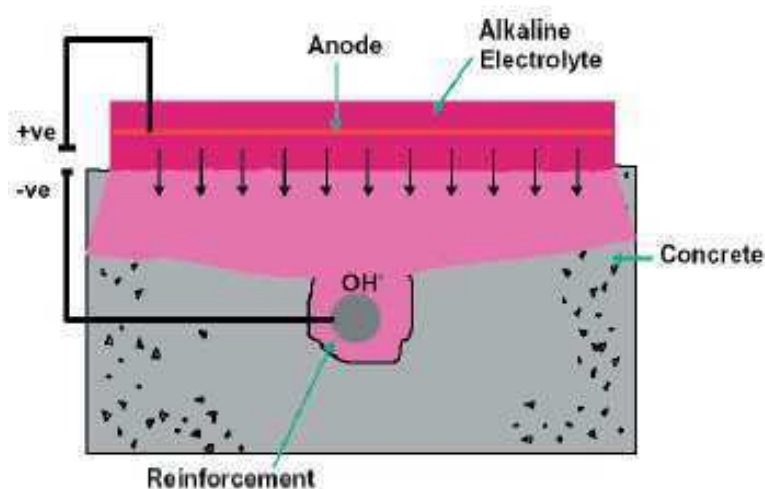


Figura 2.1. Esquema de la Realcalinización Electroquímica.
(Sika-Vector corrosion technologies 2003).

Los mecanismos teóricos (Figura 2.2) que se llevan a cabo durante la realcalinización electroquímica han sido ampliamente descritos (Andrade, C. 1993; Vennesland, O. 1987; Page, L. 1993; Tritthart, J., et tal., 1993; Bertolini, L. 1996). Sin embargo, puesto que algunos de estos mecanismos no están directamente asociados con el campo eléctrico, es necesario profundizar en la naturaleza de cada uno de ellos con el fin de identificar la contribución individual en los cambios del sistema acero-concreto.

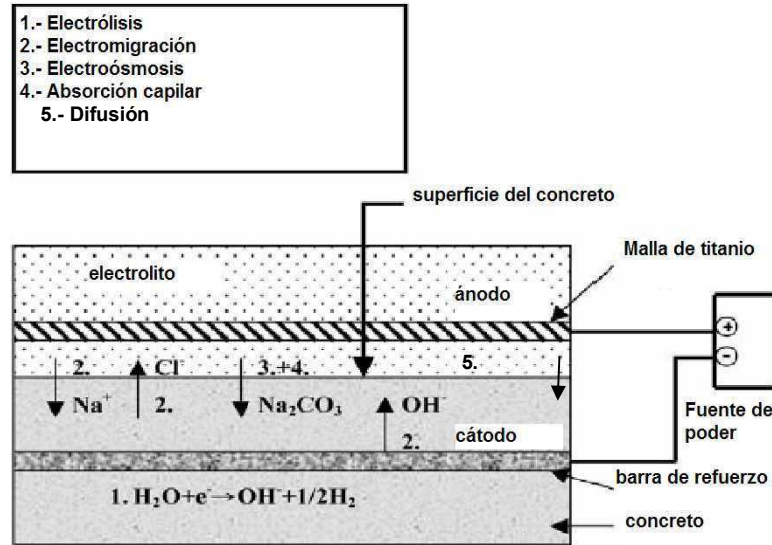
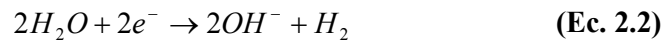
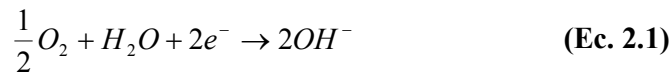


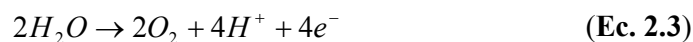
Figura 2.2. Mecanismos actuantes durante la RAE.

Principalmente, la realcalinización es promovida por la generación de iones OH^- en la zona inmediata al acero que actúa como cátodo. Teóricamente, se reconoce que existen dos reacciones catódicas posibles que pueden contribuir en la producción de OH^- : en primer lugar, la reacción de reducción del oxígeno (ecuación 2.1) lo que se traduce en un potencial más negativo, luego entonces, si el potencial permanece muy negativo entonces la reacción catódica se convierte en la reducción del agua (ecuación 2.2).



Paralelamente en el ánodo se producirá la oxidación del agua de acuerdo con la

ecuación 2.3:



En segundo lugar, la electromigración se origina cuando al aplicar el campo eléctrico se producen zonas anódicas y catódicas provocando que los iones positivos y negativos se dirijan hacia sus correspondientes polaridades opuestas. La electromigración puede ser medida mediante la resistividad eléctrica del concreto, puesto que es éste el mecanismo por el cual se puede conducir electricidad a través de la red de poros abierta. La electromigración tiene su principal aplicación en la técnica de extracción electroquímica de cloruros, no obstante en la RAE es un fenómeno que también tiene presencia, particularmente se destaca que el crecimiento del frente alcalino a nivel de la varilla es una contribución precisamente de la electromigración del OH^- . De la misma forma, efectos paralelos como la migración de iones alcalinos (Na^+ , K^+) presentes en el concreto y anolitos utilizados podrían favorecer la reacción álcali-agregado.

En tercer lugar, para efectos de aplicación de campos eléctricos al concreto se ha detectado que los iones de carbonato pueden penetrar hacia dentro del concreto (Polder, R., et al. 1992; Vennesland, Ø. 1987; Miller, J.B. 1994; Polder, R. 1993; Banfill, P.F.G., 1994), no obstante a pesar de su carga negativa el mecanismo por el cual se introduce no ha sido claramente establecido. A este respecto, existen algunas investigaciones que atribuyen este efecto a la electroósmosis (Miller, J.B. 1994; Andrade, C., et al. 1999; Castellote, M., et al. 2003). En la superficie de un sólido que esta en contacto con un líquido es posible que se genere una diferencia de potencial, cuando el sólido permanece estático y el líquido se mueve por respuesta a un campo eléctrico el fenómeno es denominado electroósmosis (Hunter, R.J. 1981).

La absorción capilar ocurre en los poros capilares debido a la tensión superficial y la cantidad de anolito que puede ser absorbido depende de la permeabilidad del

concreto. Asimismo la difusión del electrolito puede ocurrir debido a la diferencia de concentraciones que se presenta entre el concreto y el anolito.

De manera general la difusión se da debido a la existencia de un gradiente de concentraciones (del mayor al menor) entre dos medios. Particularmente, en el caso del concreto hidráulico la difusión se da a través de los poros abiertos de la matriz cementante. Cuando se trata de EEC o de RAE, la tendencia a igualar las concentraciones se da entre la solución de poro y el anolito utilizado. Puesto que en una solución concentrada los iones se encuentran muy cercanos unos de otros, los efectos de fricción o interacción puede afectar el movimiento (Tang, L. 1999) de tal forma que el coeficiente de difusión puede ser más alto en soluciones diluidas. Por otro lado, dado que los iones son partículas cargadas, el movimiento en solución puede verse afectado por la presencia de otras especies iónicas y en su caso por la intensidad del campo eléctrico.

2.3 FACTORES QUE INTERVIENEN EN LA RAE DEL CONCRETO CARBONATADO

2.3.1 Tipo de cemento

La durabilidad del concreto reforzado depende de múltiples factores, algunos de ellos están directamente asociados con las condiciones medioambientales y de servicio. Algunos otros, tienen que ver con las características intrínsecas del concreto, tales como el tipo de cemento y adiciones usadas en la elaboración del cemento y concreto.

De igual forma, cuando es inminente la reparación de algún tipo de estructura de concreto reforzado dañada por corrosión, es importante y deseable tratar de identificar el tipo de cemento con el cual se construyó la estructura. Se sabe que las adiciones puzolánicas en el cemento aportan cualidades físicas, mecánicas y

químicas muy particulares y sobre todo variadas, dependiendo del tipo, naturaleza, procedencia y cantidad de puzolana utilizada. En el caso que nos ocupa, independientemente de la relación A/C, el movimiento iónico a través de la red de poros y las características químicas de la solución de poro, están íntimamente relacionadas con el tipo de cemento utilizado.

De acuerdo con algunas experiencias, se ha visto que la cantidad de carga aplicada necesaria para realcalinizar puede estar influenciada por el tipo de cemento (Rehabcon IPS-2000-00063). Por otro lado, se ha encontrado (Pollet, V. 2000) que la realcalinización es mucho más difícil en concreto fabricado con cemento de escoria de alto horno, efectos similares han sido observados en estructuras construidas con adiciones de ceniza volante.

2.3.2 Recubrimiento de concreto

Se ha notado que una gran variación en el recubrimiento de concreto normalmente se traduce en una distribución desigual de la corriente en el acero de refuerzo. Si existen importantes variaciones en el espesor, deberán tomarse medidas especiales.

2.3.3 Continuidad eléctrica del refuerzo y concreto

Uno de los requisitos indispensables para la aplicación de cualquier técnica electroquímica, es asegurarse de la continuidad eléctrica del acero de refuerzo. Evidentemente el acero discontinuo no recibirá el flujo de corriente y por lo tanto quedará desprotegido.

El concreto ubicado alrededor del acero y en el recubrimiento funciona como el medio electrolítico de conducción de la corriente. La presencia de grietas, delaminaciones y reparaciones anteriores con morteros epóxicos, provocarán la interrupción del flujo de corriente eléctrica.

2.3.4 Otros aspectos prácticos

Todas las estrategias de reparación requieren de una valoración previa del estado actual de la estructura de interés, el objetivo de esta etapa consiste en identificar claramente la causa de deterioro. De forma paralela, esta etapa preliminar permite conocer algunas características que definen el tipo de estructura y que tienen que ver con la operación eficiente de la técnica. A continuación se describen algunos de estos aspectos que deberán ser considerados de forma anticipada:

- *Profundidad y grado de carbonatación:* El conocimiento del estado de carbonatación del concreto en zonas representativas de la estructura servirá como un parámetro de referencia para constatar la ganancia de alcalinidad en la etapa postratamiento. Por otro lado, se ha observado que el grado de carbonatación tiene una relación directa con la resistividad eléctrica del concreto, en consecuencia los niveles de voltaje necesarios durante la RAE tienden a incrementarse conforme mayor es el grado y profundidad de carbonatación.
- *Tipo de acero y condición de esfuerzo:* La absorción de hidrógeno en el acero de alta resistencia y presforzado puede provocar la fragilización del metal; no es recomendable utilizar la RAE en estos casos.
- *Identificación de zonas activas de corrosión:* El mapeo de potenciales y de velocidad de corrosión antes y después permitirá definir el comportamiento de la RAE.
- *Reactividad de agregados:* La aplicación de la RAE implica un incremento en la alcalinidad del concreto, por lo tanto el potencial de reactividad álcali-agregado podría aumentar. Se recomienda verificar mediante pruebas aceleradas la posibilidad de la reacción deletérea.

2.4 CRITERIOS DE ACEPTACIÓN Y EFICIENCIA

La valoración en la eficiencia de la realcalinización de concreto carbonatado se lleva a cabo mediante el seguimiento de diferentes parámetros durante y al final de la aplicación de la técnica. Los procedimientos y métodos utilizados van desde los más sencillos y tradicionales, tal como la evaluación del pH con el indicador de fenolftaleína, hasta técnicas más elaboradas como la medición de potenciales de corrosión (E_{corr}), velocidades de corrosión (i_{corr}) y perfiles de iónicos (Na^+ , K^+ , OH^-). En el trabajo de González, J.A., et al. (2000) se sugiere que la efectividad de la RAE deberá ser evaluada mediante la correlación entre diferentes técnicas de monitoreo.

Algunos investigadores (Yeih, W., Chang, J. 2005; Rasheeduzzafar, M.G. 1993) han asociado la efectividad de las técnicas electroquímicas con el comportamiento de parámetros físicos y mecánicos tales como: la absorción al agua, resistividad del concreto y esfuerzo de adherencia acero-concreto.

En la mayoría de trabajos desarrollados hasta el momento los procedimientos están enfocados en la observación del pH y la consecuente repasivación del acero de refuerzo. Los informes y reportes de los casos prácticos informan poco o nada acerca de las condiciones de operación de las técnicas para cada caso. Una prueba de lo anterior es que se pueden obtener valores de E_{corr} bastante diferentes dependiendo del grado particular de saturación del concreto.

2.4.1 Evaluación de la recuperación del pH mediante indicadores químicos

El indicador de fenolftaleína para medir el pH en cortes frescos de concreto ha sido ampliamente usado para identificar la profundidad de carbonatación, el cambio de coloración a violeta es indicativo de un valor de pH superior a 9. Sin embargo, un valor de pH igual a 9 puede dejar el acero en una condición favorable para la despasivación. En estudios recientes (Chang, H. F. 2006) se ha encontrado que el valor del pH de la solución de poro es sensible con el grado de carbonatación, por ejemplo se encontró que usando el indicador de fenolftaleína para un $\text{pH} = 9$ el

concreto presentaba un 50 % de carbonatación y cuando el $\text{pH} = 7.5$ el grado de carbonatación alcanzado era el 100 %. En el informe Rehabcon (2000) se propone que el indicador timolftaleína podría resultar una mejor alternativa, ya que tiene un cambio de coloración cercano a un pH igual a 10.

El diagrama de Pourbaix (Figura 2.3) es la prueba fehaciente sobre la importancia que tiene el pH en las soluciones donde se encuentra inmerso un metal. La evolución y estabilidad de las especies químicas (compuestos y iones) en un metal pueden ser explicadas perfectamente conociendo el pH de la solución y el potencial desarrollado.

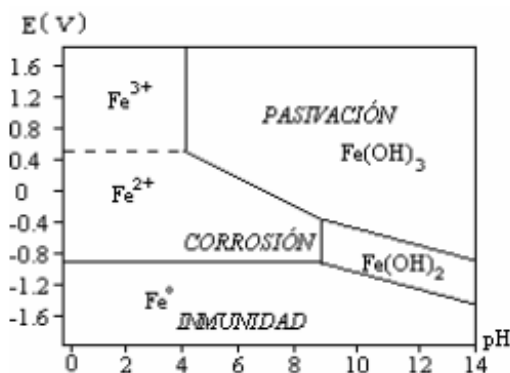


Figura 2.3 Diagrama de Pourbaix del hierro

La estimación del pH en campo mediante el uso del indicador de fenolftaleína, es una práctica muy socorrida y sencilla, no obstante como se estableció en el párrafo anterior se debe tomar con reserva la información por los rangos de viraje que puede presentar. Particularmente, cuando se trate de la aplicación de la RAE en estructuras de concreto carbonatadas, se sugiere corroborar los datos mediante la toma muestras que pueden ser analizadas mediante un pH-metro en laboratorio o mediante equipos portátiles. La medición de pH del concreto tratado puede ser un herramienta muy poderosa que puede ser explotada aún más para evaluar la eficiencia de la realcalinización.

2.4.2 Evaluación mediante parámetros electroquímicos

Las mediciones de potencial de media celda es la técnica más frecuente usada para evaluar la corrosión del acero en el concreto, indicando la probabilidad de corrosión. Sin embargo, deben tenerse especiales precauciones cuando se toman mediciones de potencial después de la realcalinización, ya que se ha visto que inmediatamente de haber terminado la aplicación de corriente los potenciales se encuentran por debajo de -1100 mV (vs. SCE), y después de un día se obtienen rangos de potencial del orden de -700 a -900 mV, finalmente al cabo de un mes los potenciales son alrededor de -200 mV. Por lo tanto, deberá tenerse presente que el proceso de despolarización del acero puede llegar a ser demasiado lento. La presencia de un potencial homogéneo después del tratamiento es considerado un fuerte indicativo de que la despolarización (Elsener, et al. 1997) se ha alcanzado, a este respecto se ha visto que el tiempo necesario puede llegar a ser de 7 días como mínimo; aunque Weichung et al. (2005) necesitó de alrededor de 30 días para conseguir dicho estado. De acuerdo con Green et al. (1993) el nivel de despolarización esta directamente asociado con el nivel de oxígeno presente en la zona de la interfase acero-concreto.

La velocidad de corrosión es evaluada de manera indirecta por medio mediciones de la resistencia a la polarización (R_p), es un método indirecto que sirve para estimar la velocidad instantánea de corrosión del acero de refuerzo. La prueba ha sido utilizada con mucha frecuencia de modo tal que ya se han establecido criterios numéricos (rangos) en términos de vida útil. Las medidas de velocidad de corrosión no son del todo convenientes para evaluar el nivel de eficiencia de la RAE debido a que es altamente probable que ocurra una reoxidación en el acero después del tratamiento.

Por otro lado, Pollet y Dieryck (2000) aplicaron la técnica de resistencia a la polarización después de haber finalizado el proceso de realcalinización, el seguimiento se llevó a cabo durante varios meses después, al final del período de monitoreo concluyeron que no fue posible establecer una correlación entre la densidad de corriente y el potencial de corrosión.

2.4.3 Flujo total de carga

El grado de realcalinización alcanzada en una estructura de concreto ha sido relacionado con el flujo total de carga. El rango empírico normalmente usado por los contratistas oscila entre 200 y 450 Ah/m², como ya se mencionó en un apartado anterior la cantidad de carga necesaria para realcalinizar está fuertemente relacionada con el tipo de cemento (Rehabcon 2000). Estos valores son obtenidos con tratamientos que van de 8 a 18 días, y con una densidad de corriente de 1 A/m² sobre la superficie del acero. Yeih, W., et al. (2005) sugieren que la densidad de corriente no deberá ser mayor a 2 A/m² debido a que se puede presentar un incremento de temperatura en la solución y el concreto por efecto del flujo de corriente generado por la aplicación del voltaje (efecto Joule). No obstante, en cualquier caso el flujo de corriente total puede ser sólo un indicativo de la calidad global del tratamiento, pero no da la información local sobre la repasivación de la barra corroída.

2.4.4 Medición de perfiles iónicos del concreto tratado

El contenido de agua en los poros del concreto facilita que se lleve a cabo el movimiento de especies iónicas las cuales son capaces de transmitir la corriente eléctrica a través del concreto. Los iones hidroxilo, los alcalinos metálicos e iones cloruro cuando están en cantidad considerable serán los portadores de la corriente eléctrica, dando lugar así a lo que se conoce como electromigración.

Las mediciones de perfiles del contenido de sodio es con frecuencia un criterio adicional para evaluar la efectividad del tratamiento cuando se utiliza Na₂CO₃ como anolito. No obstante, se sabe que los contenidos de sodio pueden variar fuertemente dependiendo del concreto y más específicamente del tipo de cemento usado. Por lo tanto, el contenido de sodio o cualquier otro ion no provee un indicativo de la repasivación del acero ni mucho menos el valor del pH alcanzado alrededor de la barra.

Durante la aplicación de la realcalinización y como resultado de la reacción de hidrólisis, los iones OH^- que son producidos en la superficie del acero, parte de ellos migran hacia el ánodo y algunos pueden ser balanceados por los iones de Na^+ y K^+ que se mueven hacia el acero. El movimiento de iones suele también ser asociado con la medida en la permeabilidad del concreto.

Rasheeduzzafar et al. (1993) encontraron que los iones de Na^+ y K^+ tienden a migrar hacia la interfase acero- concreto durante la polarización catódica provocando un debilitamiento en el gel de C-S-H, paralelamente detectaron que la concentración de dichos iones está íntimamente relacionada con un parámetro denominado “fi” (Φ) el cual resulta del producto de la densidad de corriente por el tiempo aplicación de la polarización. Particularmente, Andrade, C., et al. (1999) realizando pruebas de realcalinización detectaron que la concentración de iones K^+ tiene una fuerte dependencia con el tiempo aplicación, mientras que la cantidad de iones OH^- y Na^+ parece estar más asociada con la carga suministrada. Asimismo, Sawada, S. et al. (2007) analizando perfiles iónicos en concretos carbonatados encontró que los iones de Na^+ tienden a estar presentes en mayor abundancia en la solución de poro comparada con los iones K^+ . En un trabajo similar Ihekweba, N. M., et al. (1996) observó que la acumulación de iones alcalinos Na^+ y K^+ en la zona catódica (después de la aplicación de la corriente) fue mucho más alta en concretos carbonatados comparada con probetas no carbonatadas.

Como ya ha sido mencionado anteriormente, la consecuencia principal del tratamiento es la incremento del pH alrededor del acero y la penetración de iones alcalinos al interior del concreto. Sin embargo, hay evidencia (Sergi, G., et al. 1996) de que los carbonatos también pueden penetrar el concreto y dirigirse hacia al acero de refuerzo. No obstante, y debido a que el acero se comporta como cátodo (polaridad negativa); el desplazamiento de los carbonatos esta ligado a otros mecanismos diferentes como podría ser la electroósmosis.

2.4.5 Otros parámetros

Recientemente, algunos autores han encontrado que las propiedades del concreto reforzado que ha sido sujeto a una corriente catódica tienen relaciones directas con la carga total aplicada, es decir, con el producto de la densidad de corriente y el tiempo de polarización (Rehabcon 2000; Chang J.J., et al. 2001). A este respecto, Yeih, W. and Chang, J. (2005) reportaron que el valor del pH cerca de la barra esta regido por el parámetro Φ , así mismo encontraron que el espesor de realcalinización depende también de dicho parámetro. Este mismo autor, después de haber alcanzado la despolarización en un mes de sus probetas, observó que las velocidades de corrosión instantáneas disminuyeron al aumentar el valor de Φ , además observaron que al avanzar en el grado de realcalinización la resistividad del concreto (condición saturada superficialmente seco) aumenta y el porcentaje de absorción al agua se ve disminuido. En el caso de Banfill P. F. G. (1999) la absorción capilar medida en especímenes sin varilla inmersa arrojaron que la saturación capilar en la cara catódica es menor en relación con la cara anódica.

2.4.6 Criterios de aplicación

Ya se ha hablado sobre el papel que juegan algunos de los parámetros para evaluar la efectividad en la aplicación de la realcalinización, pero además es necesario decir que estos también han sido usados como indicadores de decisión para resolver en que casos es recomendable o no utilizar la RAE. A este respecto González, J. A. et al. (2000) concluyeron que no debe usarse dicho procedimiento para repasar acero con altos niveles de productos de corrosión en su superficie, así mismo informan que la realcalinización en estructuras de concreto puede considerarse un método preventivo apropiado, por lo tanto, hablando objetivamente no deberá ser considerado como un método de rehabilitación. En el trabajo de Miranda, J.M. et al. (2006) se encontró que para poder detener la corrosión del acero de refuerzo mediante la realcalinización era necesario alcanzar valores de $i_{\text{corr}} \leq 0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

En otro orden de ideas, Bertolini, L. et al. (2003) llevando a cabo la protección catódica observaron que es posible producir la realcalinización, ellos destacan que un

criterio de paro y arranque durante la aplicación de la corriente dará mejores resultados; particularmente se alcanzará mas rápido la realcalinización y repasivación del acero de refuerzo.

2.5 EFECTOS SECUNDARIOS

Se sabe que además del incremento en el contenido de iones alcalinos en el concreto, la producción de iones OH^- podría causar una aceleración del mecanismo de reacción álcali - agregado (RAS), en el caso de aplicación en concretos fabricados con agregados considerados como potencialmente reactivos. Sin embargo, Banfill, P. F. G. (1999) presentó resultados que mostraban que concretos totalmente carbonatados conteniendo agregados clasificados como reactivos tuvieron una menor expansión que aquellos no carbonatados y utilizados como referencia. Ellos atribuyeron este hecho a que durante la aplicación del tratamiento no se sobrepasó el valor límite de la concentración de iones OH^- necesaria para inducir la expansión.

Por otra parte, la producción de hidrógeno en la superficie del acero (cátodo) que resulta de la aplicación de la técnica es prácticamente inevitable debido a los valores de potencial utilizados (Elsener, L. y Bohni, N. 1994; Broomfield J. 1997). A este respecto, se han constatado dos tipos de efectos secundarios que pueden ocurrir por esta circunstancia. Por un lado, si el hidrógeno es absorbido en la superficie del acero, el fenómeno de fragilización podría presentarse, conduciendo a una reducción en la tenacidad a la ruptura del acero. Por otro lado, si el hidrógeno es producido en su forma gaseosa existiría un incremento local en las presiones internas que podrían inducir el desarrollo de fisuras en la matriz cementante. No obstante, algunos resultados (Broomfield, J. 1997; Velivasakis et al. 1997; Hudson, D. 1998) han indicado que la producción de hidrógeno no tendría efectos nocivos sobre la estructura mientras la densidad de corriente aplicada permanezca próxima a 1 A/m^2 de acero, o bien cuando aceros de baja resistencia sean utilizados (Elsener, L. y Bohni, N. 1994). Sin embargo, no resulta extraño encontrar que la realcalinización no es recomendada en el caso de estructuras de concreto pretensado.

Ihekwa et al. (1996-a) reportaron que la corriente utilizada durante la extracción de cloruros reduce la resistencia a compresión del concreto, especialmente el que se encuentra cerca al refuerzo. También Ihekwa et al. (1996), en otro trabajo, encontraron que después del período de extracción de cloruros en algunas probetas la pérdida de adherencia era de hasta 44%, a este respecto Chang J.J. (2003) observó también que después de aplicar la extracción electroquímica de cloruros se presentó un decremento del esfuerzo de adherencia de entre 40 y 60%.

2.6 IMPORTANCIA DEL ESTUDIO EN LA RAE DEL CONCRETO REFORZADO CARBONATADO

A pesar del número de trabajos enfocados a establecer un mejor conocimiento de los procesos y mecanismos involucrados durante la aplicación de la técnica de realcalinización, existen actualmente algunos aspectos que no han sido claramente justificados.

Es evidente que es importante seguir el incremento del pH en el concreto y de establecer valores límites de densidad de corriente o nivel de carga aplicada como indicadores de la efectividad del proceso de realcalinización. No obstante, también resulta indispensable poder medir ésta efectividad en relación a la durabilidad de la reparación y extensión de la vida útil de la estructura.

Por otro lado, existe todavía la controversia sobre cuales son los tipos de estructuras que pueden ser tratadas y cuáles son los requisitos que deben cumplir. Asimismo, otro aspecto que no ha sido considerado es la influencia del estado superficial del acero, caracterizado por su estado de degradación, sabiendo que la práctica común este es utilizado como cátodo. Sin embargo, encontramos que en la mayoría de los trabajos (desarrollo de modelos matemáticos, aplicaciones en laboratorio o en campo) el interés primario es analizar los resultados en términos de la dirección del campo eléctrico, de las reacciones en la superficie de los electrodos, así como en la matriz de concreto, etc., sin preguntarse cual es la influencia que pudiera tener el estado superficial del acero.

Aún cuando actualmente existen una serie de reportes de investigación y experiencias de campo documentadas relacionadas con la RAE, no se perciben criterios homogéneos de aplicación de la técnica, mucho menos se observa uniformidad en los parámetros utilizados para medir la eficiencia. Lo anterior puede ser constatado en la Tabla 2.1, se destaca incluso que en algunos casos extremos solamente se informa que la RAE fue aplicada en una determinada estructura. Definitivamente la omisión de información relacionada con la RAE ha propiciado una insuficiente divulgación de la técnica. Lo anterior se explica del porque no existen normas reconocidas internacionalmente que sirvan como guía para una buena práctica de aplicación y valoración de la técnica. En el caso particular de Europa, el comité de normalización europea ha publicado en 2004 una especificación técnica sobre la “Realcalinización Electroquímica y Tratamiento de Extracción de cloruros” CEN/TS 14038-41 (2004). De igual forma la NACE internacional publicó en año 2007 el estándar NACE SP0107-2007 (2007) denominado “*Electrochemical Realkalization and Chloride Extraction for Reinforced Concrete*”.

Es de destacarse que en la mayoría de las referencias consultadas no se menciona el carácter preventivo del uso de la RAE, por tal motivo en el presente estudio se pretende destacar dicho enfoque.

Tabla 2.1 Resumen de parámetros de aplicación y técnicas de caracterización utilizadas en la RAE para distintas referencias bibliográficas.

Referencia Bibliográfica	Parámetros de aplicación utilizados en la RAE					Técnicas utilizadas para evaluar la RAE					
	Tipo de electrolito	Tipo de ánodo	Densidad de corriente y flujo total de carga	Tiempo de aplicación	Nivel de carbonatación del concreto	Medición del pH	Medición del espesor realcalinizado	Potencial de corrosión	Velocidad de corrosión	Perfiles iónicos	Otras técnicas
Yeih, W., Chang, J. (2005)	Na ₂ CO ₃ (1 M)	Malla de titanio	0.8, 1.2, 2 A/m ²	7, 14 y 21 días	Total	A nivel del acero	Rainbow indicator RI-800	si	si	-----	<ul style="list-style-type: none"> - Resistividad - Parámetro ϕ (J x T) - Absorción - Resistencia a compresión - Módulo de elasticidad. - Esfuerzo de adherencia.
Bertolini, L et al. (2008)	Na ₂ CO ₃ (1 y 0.5 M)	<ul style="list-style-type: none"> - Malla de Acero galvanizado. - Malla de Titanio. 	0.8 A/m ² (área acero)	17 días	Parcial	A nivel del acero	Fenolftaleína	si	-----	Na ⁺	-----
Hird, P. (2001)	K ₂ CO ₃ pH=12.0	Malla de titanio	1.0 A/m ²	4 días	Total	-----	Fenolftaleína	-----	-----	-----	-----
Banfill, P. F. G., (1997)	Na ₂ CO ₃	Metal inerte	1.0 A/m ²	2 semanas	Total	-----	-----	-----	-----	-----	<ul style="list-style-type: none"> - Porosimetría de mercurio - Resistencia a compresión - Prueba de ultrasonido - Módulo de elasticidad. - Esfuerzo a flexión. - Reacción Alkali- sílice

CAPÍTULO 2 REALCALINIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CONCRETO REFORZADO CARBONATADO

Referencia Bibliográfica	Parámetros de aplicación utilizados en la RAE					Técnicas utilizadas para evaluar la RAE					
	Tipo de electrolito	Tipo de ánodo	Densidad de corriente y/o flujo total de carga	Tiempo de aplicación	Nivel de carbonatación del concreto	Medición del pH	Medición del espesor realcalinizado	Potencial de corrosión	Velocidad de corrosión	Perfiles iónicos	Otras técnicas
Norcure® Re-alkalization	Na ₂ CO ₃	Malla metálica	1 A/m ² (área de concreto)	3 – 7 días	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
MG Associates Construction Consultancy (2009)	Na ₂ CO ₃ (1 M)	- Acero. - Titanio.	a) 0.3-0.5A/m ² (2000 m ²) b) 0.4 – 1.5A/m ² (300 m ²) c) 1 – 2 A/m ² (140 m ²)	a) 3 – 5 días b) 12 días c) 9 días	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Pruckner, F. (2001)	Na ₂ CO ₃ (1 M)	-----	0.8 – 2.0 A/m ² (área de concreto)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
González, J. A., et al. (2000)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	si	si	-----	-----
Miller, J. B., (1996)	Na ₂ CO ₃ (1 M)	Alambre de titanio	1 A/m ²	Días o semanas	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Rehabcon IPS-2000-00063 (2000)	Na ₂ CO ₃ (1 M)	Malla de titanio	0.8 – 2.0 A/m ² (área de acero) Flujo total de carga 200 a 450 Ah/m ²	8 a 18 días	-----	-----	Indicador de pH (fenolftaleína o timolftaleína)	si	si	Na ⁺	-----

Referencia Bibliográfica	Parámetros de aplicación utilizados en la RAE					Técnicas utilizadas para evaluar la RAE					
	Tipo de electrolito	Tipo de ánodo	Densidad de corriente y/o flujo total de carga	Tiempo de aplicación	Nivel de carbonatación del concreto	Medición del pH	Medición del espesor realcalinizado	Potencial de corrosión	Velocidad de corrosión	Perfiles iónicos	Otras técnicas
Wessel, J. (1997)	a) Na ₂ CO ₃ b) Na ₂ CO ₃ c) Na ₂ CO ₃ d) -----	a) ----- b) ----- c) Titanio d) -----	a) ----- b) 0.5 A/m ² c) ----- d) -----	a) ----- b) 1 semana c) ----- d) 4 días	a) 30 a 80 mm b) 10 a 32 mm c) ----- d) 30 mm	a) ----- b) ----- c) ----- d) -----	a) Fenolftaleína b) Fenolftaleína c) ----- d) Fenolftaleína	a) ----- b) si c) ----- d) -----	a) ----- b) ----- c) ----- d) -----	a) ----- b) Na ⁺ c) Na ⁺ , K ⁺ y Cl ⁻ d) -----	a) ----- b) ----- c) ----- d) -----
Pollet V. COST 521, (p. 145) (2003)	Na ₂ CO ₃ (1 M)	Malla de Titanio	2 A/m ²	12 días	-----	-----	-----	si	-----	-----	-----
Andrade, C., et al. (1999)	Na ₂ CO ₃ (1 M)	Barra de acero corrugada	-----	8 días	total	pH-metro	-----	si	Resistencia a la polarización	Na ⁺ , K ⁺ , CO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻	-----
Realkalisation at Xerox Document University (1996).	-----	-----	-----	2 días	-----	-----	Fenolftaleína	-----	-----	-----	-----
Realkalisation of Grant MacEwen Community College Tower, (1998)	-----	-----	-----	3 días	40 mm	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Technical University, Trondheim, Norway, (1989)	-----	-----	0.3 a 0.5 A/m ²	3 a 5 días	20 mm	-----	-----	-----	-----	-----	-----
The Hoover Building in L.	-----	-----	-----	4 días	30 mm	-----	Fenolftaleína	-----	-----	-----	-----

Referencia Bibliográfica	Parámetros de aplicación utilizados en la RAE					Técnicas utilizadas para evaluar la RAE					
	Tipo de electrolito	Tipo de ánodo	Densidad de corriente y/o flujo total de carga	Tiempo de aplicación	Nivel de carbonatación del concreto	Medición del pH	Medición del espesor realcalinizado	Potencial de corrosión	Velocidad de corrosión	Perfiles iónicos	Otras técnicas
Castellote, M., et al. (2003)	Na ₂ CO ₃ (1 M)	Malla de Titanio	-----	-----	-----	-----	Fenolftaleína	-----	-----	-----	- Análisis de carbonatos - Porosimetría de mercurio. - DR-X
Araujo F.W.C., et al. (2005) RE por absorción-difusión	- Na ₂ CO ₃ - Na ₂ OH - K OH Combinación.	No aplica	No aplica	- 35 días - 28 días - -----	Total	-----	Fenolftaleína	No aplica	No aplica	-----	- Resistencia a compresión. - Resistencia a la adherencia
Carvajal A. M., et al. (2005)	Na ₂ CO ₃ (0.7 M)	Anodo de titanio	-----	-----	Parcial	-----	-----	Si	-----	-----	-----
Mietz, J. (1998) Experiencias de campo 1988	a) Na ₂ CO ₃ (1 M) b) ----- c) Na ₂ CO ₃ (1 M)	a) ----- b) ----- c) -----	a) ----- b) ----- c) 2 A/m ²	a) ----- b) ----- c) 12 días	a) ----- b) ----- c) -----	a) ----- b) ----- c) -----	a) Fenolftaleína b) Fenolftaleína c) -----	a) si b) ----- c) si	a) ----- b) ----- c) -----	a) Na ⁺ b) Na ⁺ c) -----	a) ----- b) ----- c) ----- Resistividad y porosidad
NACE SP0107 (2007)	- K ₂ CO ₃ (1 M)	- Acero templado - Titanio catalizado	< 4 A/m ²	Con un mínimo de 200 A h/m ²	-----	-----	Fenolftaleína	-----	-----	-----	-----
Broomfield J.P. (2004)	- Na ₂ CO ₃ (1 M) - K ₂ CO ₃ (1 M)	- Acero templado - Malla de titanio	1 A/m ² sobre área de concreto	4 a 8 días	-----	-----	- Fenolftaleína - Timolftaleína	-----	-----	-----	-----
Jasniok, M. and Zybur A. (2007)	Na ₂ CO ₃ (1 M)	Malla de acero	-----	14 y 28 días	total	-----	-----	-----	-----	Na ⁺ K ⁺ CO ₃ ⁻ OH ⁻ Ca ⁺⁺	-----

2.7 OBJETIVOS DEL ESTUDIO

De acuerdo con la revisión bibliográfica llevada a cabo en el Capítulo 1 y el presente Capítulo 2 se desprende la necesidad de profundizar en el estudio de la realcalinización electroquímica como un método viable de intervención en estructuras de concreto reforzado que presentan el problema de la carbonatación.

2.7.1 Objetivo general:

- Analizar diferentes parámetros de aplicación de la RAE y características del concreto reforzado que influyen en la implementación de la técnica, particularmente se destaca en este estudio el carácter preventivo de la intervención.

2.7.2 Objetivos particulares:

- Analizar el comportamiento de los anolitos de K_2CO_3 y Na_2CO_3 durante el período de la realcalinización.
- Analizar el efecto de la densidad de corriente y su interrelación con otros parámetros de aplicación de la RAE.
- Evaluar la influencia del tipo de cemento en el concreto tratado con la RAE.
- Evaluar el efecto del espesor de recubrimiento del acero cuando se aplica la RAE.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y RESULTADOS DE LA ETAPA DE CARBONATACIÓN

3.1 INTRODUCCIÓN

Dentro del presente capítulo se describe la metodología experimental de la realcalinización electroquímica en probetas parcialmente y totalmente carbonatadas. Se detallan las características de los materiales que serán utilizados para la fabricación de probetas, también se presentan los proporcionamientos de los diferentes mezclas de concreto. Por otro lado se describe de manera detallada las dimensiones y el procedimiento de preparación de probetas durante la etapa de la carbonatación acelerada. Se presenta la configuración de los circuitos eléctricos que se utilizarán durante la RAE. Finalmente, se definen los parámetros electroquímicos que serán utilizados para el monitoreo y caracterización del comportamiento del sistema acero-concreto.

3.2 VARIABLES DE ESTUDIO

A pesar de que la RAE ha sido utilizada en trabajos de campo y laboratorio desde hace poco más de veinte años, todavía hoy en día no existe consenso sobre los parámetros que más influyen en la aplicación de la técnica; tal y como fue establecido en el apartado 2.3 de esta tesis. Es este orden de ideas (como se recordará del apartado 2.4), los criterios de aceptación y eficiencia de la RAE han sido objeto de grandes controversias resultando un campo de estudio susceptible de ser explorado.

En el presente trabajo se pretende aportar información que contribuya en el mejor entendimiento de la RAE en estructuras de concreto reforzado. En el caso particular de México no se tiene información documentada sobre la aplicación de la técnica, en este sentido resulta necesario conocer el comportamiento de la RAE en concretos elaborados con materiales propios de nuestro país y tratar de establecer algún punto de comparación en concretos elaborados en Francia.

Es importante reconocer que algunos parámetros están íntimamente relacionados con el principio de aplicación de la RAE, en tanto que otros son inherentes al tipo de

estructura que se trate. Las consecuencias del tratamiento, desde el punto de vista de efectos secundarios, serán abordados a través de la porosidad abierta y contenido equivalente final de álcalis.

3.2.1 Tipo de electrolito

De acuerdo con la teoría de la electroquímica, la función de un electrolito radica principalmente en facilitar la conducción iónica entre el cátodo y el ánodo. En el caso particular de la realcalinización electroquímica del concreto, uno de los efectos más importantes del electrolito se manifiesta en la región catódica, en donde se generan iones OH^- producto de la semi-reacción de reducción del agua, traducándose esto en un incremento del pH del concreto. No obstante, también en la zona superficial del concreto ocurre una regeneración de la alcalinidad que no necesariamente puede estar asociada con el campo eléctrico del circuito. A este respecto Mietz, J. (1998) concluye que la penetración de los electrolitos alcalinos en la superficie de aplicación es controlada por la difusión y absorción.

Independientemente de que el electrolito sea considerado un facilitador de la transferencia de carga, la alcalinidad de éste se vuelve un factor indispensable en la celda electroquímica para evitar el riesgo de acidificación en la región anódica (superficie del concreto). En aplicaciones prácticas de campo y laboratorio, generalmente se han venido utilizando los anolitos el Na_2CO_3 y K_2CO_3 en concentraciones que van de 0.5 a 1 M. También se ha empleado agua de uso doméstico, hidróxido de calcio e hidróxido de litio (González, J. A., et al. 2000). Araujo et al. (2005) llevando a cabo la RAE por absorción-difusión y utilizando anolitos de NaOH y KOH , encontraron que es posible realcalinizar espesores de hasta 2.5 cm de concreto. Por otro lado, en varios trabajos de investigación (Banfill, P. F. G., 1997; Miller, J. B. 1998; Kennedy, D. et al. 1995; Eggers, M., et al. 1997; Odden, L. 1994), se ha reportado que el Na_2CO_3 es el mejor electrolito para lograr la repasivación del acero, puesto que éste logra mantenerse con un pH de alrededor de 10.5 durante el periodo de aplicación. Asimismo, Andrade et al. (1999) y Elsener et al. (1997), demostraron que el carbonato de sodio puede moverse dentro del concreto

por electroósmosis, en este orden de ideas Castellote et al. (2003) reportan que la concentración y el pH de la solución alcalina son factores determinantes en el valor del potencial zeta, y por tanto en el flujo electrosmótico. La penetración del Na_2CO_3 y la posible reacción química con el CO_2 podría producir NaHCO_3 , traducándose esto en una densificación de la estructura porosa, a este respecto Yeih, W. y Chang, J. (2005) reportan que la disminución en la absorción de agua dentro del concreto podría tener relación con el anterior fenómeno.

Por otro lado, dentro de los inconvenientes que se presentan por el uso de soluciones altamente alcalinas en la RAE de edificaciones, se resalta el daño que estas pueden ocasionar a las pinturas base aceite, barnices y elementos de madera de la construcción. Asimismo, el ingreso y correspondiente aumento de iones alcalinos en la red de poros del concreto podría acelerar la reacción alcali-silice (Velivasakis, E. E., et al. 1997), incluso se ha recomendado llevar a cabo pruebas aceleradas para evitar la reacción deletérea. En este orden de ideas, se ha observado que al final de la RAE con Na_2CO_3 , el concreto presenta demasiadas eflorescencias, a este respecto se sugiere utilizar una solución preparada a base de carbonato de potasio la cual se ha visto que presenta buena solubilidad aún a temperaturas de hasta 4 °C (Hird, P. 2001).

De acuerdo con los trabajos anteriores, es un hecho confirmado que es posible recuperar el pH del concreto mediante el uso de soluciones alcalinas. En el presente trabajo se evalúa el comportamiento del electrolito durante la RAE, asimismo se analiza la interacción y el efecto que éste tiene en la recuperación del pH en el concreto, tanto en la región anódica como catódica.

En relación con el pH del electrolito, tradicionalmente se usa en un rango de 10.5 a 12.5, aunque es recomendable mantenerlo en el intervalo e 10.9 a 12.0 (Hird, P. 2001). Desde el punto de vista de solubilidad de los electrolitos se sabe que la temperatura ambiente juega un papel determinante, a este respecto se ha visto que K_2CO_3 se comporta favorablemente aún a bajas temperaturas.

Para efecto de este trabajo, se evaluará el comportamiento de los electrolitos de Na_2CO_3 y K_2CO_3 , los cuales son dos de las soluciones principalmente empleadas en la práctica y en estudios experimentales, la concentración utilizada será 1M.

El empleo de materiales que funcionan como contenedores del electrolito durante la aplicación de la corriente, juegan un papel importante ya que de ellos depende mantener la solución alcalina. Por otro lado, aíslan del contacto directo entre la superficie del concreto y el ánodo, evitando de esta forma la depositación de óxidos de titanio en la estructura. Dependiendo de la aplicación, los medios electrolíticos suelen ser preferentemente utilizados dependiendo la posición de la superficie a tratar. A este respecto, la fibra de celulosa es conveniente en elementos estructurales verticales mientras que las telas de fieltro son recomendadas para casos de superficies horizontales. Para efectos de nuestro estudio utilizaremos tela de fieltro.

3.2.2 Tipo de cemento

La fabricación de los diferentes tipos de cementos en México depende de la disponibilidad de las materias primas de cada región. En el caso del centro del país (zona del eje neo volcánico) la existencia de puzolanas naturales es en general abundante, consecuentemente es común la fabricación de cementos adicionados con puzolanas como el CPP-30R (clasificado según NMX-C-414). En tanto hacia el norte del territorio nacional los cementos compuestos son más frecuentes producto de la actividad industrial, por ejemplo, la industria siderúrgica aporta grandes cantidades de escorias de alto horno, se destaca además la disponibilidad de cenizas volantes provenientes de dos carboeléctricas ubicadas en el estado de Coahuila. Asimismo la abundante disponibilidad de la roca caliza en el estado de Nuevo León es utilizada no solo como materia prima para obtener clinker, también es dosificada en forma de “filler” para obtener el cemento compuesto CPC -30R (clasificado según NMX-C-414).

Como ya se mencionó anteriormente, en México no existe precedente alguno sobre la aplicación de la RAE, en tanto que la cultura de prevención de la corrosión en

estructuras de concreto reforzado apenas ha empezado a ser incluida en algunos códigos de construcción locales como es el caso del Reglamento de Construcciones del Distrito Federal. No obstante, cabe aclarar que las especificaciones se limitan a aspectos previos a la concepción de la obra, tales como: tipo de cemento, relación a/c, recubrimiento, etc. El rubro de intervención o reparación de estructuras de concreto dañadas por corrosión está completamente ausente en los reglamentos, y mucho menos aún de la cultura del mantenimiento bajo un enfoque de prevención.

El auge de construcciones (obra urbana, edificación, etc.) de concreto reforzado en México tiene alrededor de 45 años, se destaca que los cementos utilizados en estas obras fueron de origen nacional. Por lo tanto, las estructuras de concreto reforzado que pueden ser susceptibles de ser intervenidas han sido fabricadas con cementos elaborados bajo normas de carácter nacional. En este orden de ideas, resulta preponderante conocer el comportamiento de la RAE en estructuras de concreto elaborados con cementos fabricados en México. Por tal motivo, y para efectos de nuestro trabajo, se eligieron los tipos de cemento CPC y CPP para la fabricación de probetas. Asimismo se fabricará un grupo de probetas con un cemento tipo CEM II/B-LL 32,5 (clasificado según norma NF EN 197-I) para evaluar algunos de los parámetros de estudio, cabe aclarar que la selección de este tipo de cemento se basa en las características similares que presenta con el tipo CPC 30-R de origen mexicano.

3.2.3 Densidad de corriente

El nivel de realcalinización en una estructura de concreto esta relacionada con el flujo total de carga. El rango empírico usado por los contratistas oscila de 200 a 450 Ah/m². Estos valores son obtenidos con tratamientos que van de 8 a 18 días aplicados en general con una densidad de corriente de 1 A/m² sobre la superficie del acero. Weichung et al. (2005) sugieren que la densidad de corriente no deberá ser mayor a 2 A/m² (vs la superficie de acero) debido a que puede llegar a presentarse el efecto Joule.

Puesto que la justificación sobre la elección de la densidad de corriente esta principalmente basada en experiencias de campo, se considera prudente justificar su uso de manera experimental. En nuestra investigación se estudió el rango de densidades de corriente de 1 a 2 A/m², incluyendo en algunos casos series probetas sin suministro de corriente. En la Tabla 3.1 se especifican las densidades de corriente que fueron utilizadas para cada una de las series de probetas empleadas en México y Francia.

Tabla 3.1 Densidades de corriente utilizadas en las distintas series de probetas.

Serie	Laboratorio	Densidad de corriente (A/m ²)
M2-CPP	*IIC (México)	1
M3-CPC	*IIC (México)	1
M4-G1-CPC	*IIC (México)	1
M4-G2-CPC	*IIC (México)	0
		1
F1- II/B-LL	**LMDC (Francia)	0
		1
		1.5
		2

*Instituto de Ingeniería Civil

**Laboratoire Matériaux et Durabilité des Construction.

3.2.4 Espesor de recubrimiento

En el Apartado 2.3.2 se destacó la importancia de tener un recubrimiento uniforme para obtener una distribución de corriente también uniforme. Asimismo vale la pena destacar que el concreto que recubre al acero de refuerzo funciona como la barrera física y química que conservará la pasividad del acero. La restitución de la alcalinidad del recubrimiento de concreto es el objetivo principal de la RAE, no

obstante el espesor del perfil realcalinizado dependerá del tiempo de aplicación, densidad de corriente y calidad del concreto.

En el presente trabajo se ensayaron los recubrimientos de concreto de 2 y 3 cm. Puesto que se pretende evaluar el grado de alcalinidad alcanzado, en esta etapa se utilizaron probetas completamente carbonatadas.

3.3 MATERIALES Y DISEÑO DE MEZCLAS DE CONCRETO

Los materiales constituyentes del concreto que fueron empleados para fabricar las probetas en este trabajo son aquellos que comúnmente se utilizan en las obras de la construcción tanto en México como en Francia, muy especialmente en las grandes urbes donde el problema de la carbonatación puede ser la causa de la despasivación del acero de refuerzo.

3.3.1 Cemento y relación agua-cemento

Los tipos de cementos que serán utilizados para la fabricación de las probetas ya han sido definidos en el Apartado 3.2.2, no obstante en la Tabla 3.2 se detallan los tipos y denominaciones de acuerdo con las normas de cada país.

Tabla 3.2 Tipos de cementos utilizados en las probetas.

País	Tipo	Denominación	Norma
México	Puzolánico	CPP-30R	NMX C-414- ONCCE
	Compuesto	CPC-30R	
Francia	Compuesto	CEM II/B-L 32,5 CE NF	EN 197-1:2000

Comúnmente la relación agua cemento (a/c) es asociada con la capacidad de resistencia mecánica del concreto simple, no obstante es conocido también que los mecanismos de transporte están íntimamente relacionados con dicho parámetro

Particularmente se sabe que relaciones a/c bajas están asociados generalmente con una mayor densificación de la matriz cementante, en tanto que relaciones a/c altas producen una mayor porosidad abierta. En el presente trabajo se utilizó una relación a/c de 0.65 la cual cae en el rango de los concretos convencionales.

3.3.2 Agregados

Desde el punto de vista de la penetración de líquidos y gases a través de la red de poros del concreto, se sabe que independientemente de la relación a/c, la proporción y tipo de agregados tienen efectos ambivalentes en las propiedades de transporte. La granulometría y un alto contenido de agregados hacen que el recorrido de los agentes dañinos sea más largo debido a la tortuosidad de las trayectorias, no obstante también pueden llegar a facilitar el transporte de agentes agresivos por la mayor porosidad presente en la zona de interfase agregado-pasta. En relación con el origen (calcáreos o silíceos), no se conoce con precisión cuál podría ser su influencia en los periodos de carbonatación y realcalinización.

En el estado de Nuevo León el uso de agregados de origen calcáreo es muy normal. No obstante, en la ciudad de Toulouse los agregados más utilizados son de origen silíceo. Para la fabricación de probetas en el IIC de la UANL se utilizó grava caliza con tamaño máximo de 10 mm y arena del mismo origen que cumplen con los requerimientos de calidad establecidos en la norma NMX-C-111. En tanto que para probetas del LMDC se empleó grava (TN=10 mm) y arena de origen silíceo.

3.3.3 Diseño de mezclas de concreto

El proporcionamiento para las mezclas de concreto se llevó a cabo con el procedimiento descrito en el código ACI Comité 211.1 (1991), mismo que es utilizado con mucha frecuencia en concretos diseñados en el continente americano. Cabe aclarar que se utilizó la misma dosificación de concreto para probetas en México y Francia, las características en cuanto a granulometría de agregados fueron ajustadas para uniformizar los contenidos de los materiales constituyentes.

Las proporciones de los materiales para las mezclas de concreto de probetas de México y Francia se presentan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Proporcionamiento de materiales utilizados en las mezclas (kg/m^3).

Serie	Cemento	Agua	Agregado grueso	Agregado fino
M2-CPP M3-CPC M4-CPC-G1 M4-CPC-G2 F1- II/B-LL	352	229	665	1025

3.3.4 Acero de refuerzo

El acero de refuerzo en estructuras de concreto más utilizado en México suele ser la varilla corrugada del N° 3 grado G42 (clasificado según norma NMX-B-032) cuyo diámetro nominal es de 9.5 mm. En el caso de Francia, se emplean varillas lisas y corrugadas. Con el fin de procurar similares condiciones de experimentación, se utilizó para las probetas en Francia una varilla de acero de alta adherencia (HA) de 10 mm que cumple con los requerimientos de calidad según norma NF A 35016.

3.4 DISEÑO Y PREPARACIÓN DE PROBETAS

En la mayoría de los sistemas constructivos observamos que los elementos estructurales son secciones prismáticas con superficies planas. Por este motivo, es altamente probable que los casos en donde se requiera aplicar la RAE se encuentren estructuras con dichas propiedades geométricas y de forma.

3.4.1 Configuración geométrica de probetas

Independientemente de que la mayoría de los elementos constructivos presentan superficies planas, en general los reportes científicos que tratan sobre el tema de RAE utilizan probetas prismáticas rectangulares. Con base en lo anterior, se decidió

fabricar probetas que cumplieran con las características de casos reales y de laboratorio.

En la práctica del diseño y construcción de estructuras de concreto reforzado el recubrimiento del acero es habitualmente regido por criterios establecidos en normas y reglamentos de uso local. Sin embargo, de acuerdo con la experiencia de muchas obras realizadas en México, es muy frecuente encontrar recubrimientos de concreto que distan por mucho de los códigos vigentes, incluso existen casos críticos en donde el acero queda expuesto a la intemperie. En este orden de ideas, la carbonatación del concreto se convierte en un factor decisivo en el desencadenamiento de la corrosión del acero.

En las Figuras 3.1 y 3.2 se muestran los detalles de la geometría y dimensiones de la probeta utilizada en el presente trabajo.

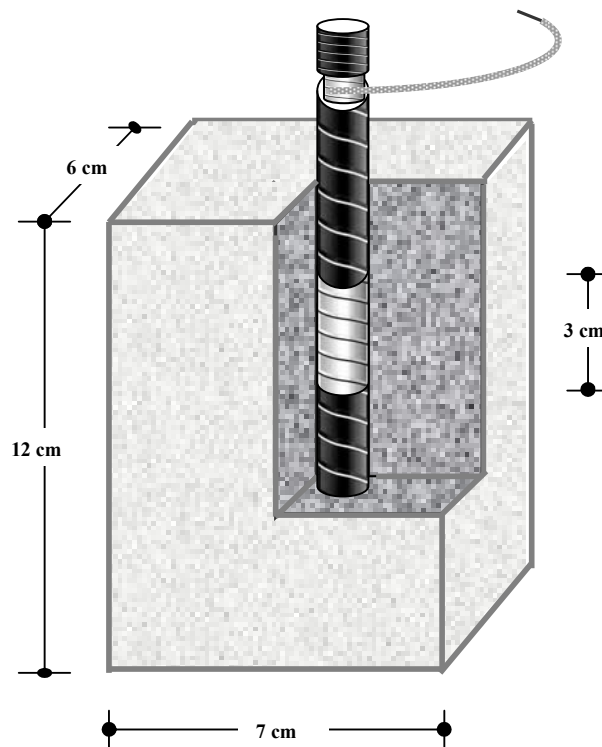


Figura 3.1 Isométrico de la probeta utilizada en la experimentación.

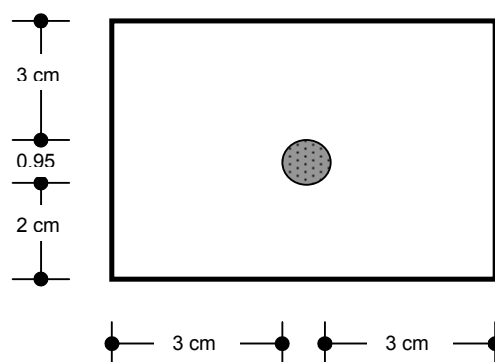


Figura 3.2 Vista superior de la sección transversal de la probeta.

3.4.2 Preparación del acero

Las probetas que fueron utilizadas para medir los parámetros electroquímicos contaban con una varilla embebida de 0.95 cm de diámetro y 16 cm de longitud. Las barras tuvieron una preparación previa que consistió en dejar expuesta una longitud de 3 cm dentro del concreto, el resto del acero fue recubierto primero con una resina epóxica resistente a la corrosión. Adicionalmente se colocó también una cinta aislante eléctrica para asegurar un mayor control sobre ésta área. Los detalles de la preparación del acero se muestran en la Figura 3.3. Como puede constatarse, 9 cm de la barra quedarán inmersos dentro del concreto, de los cuales el tercio medio será expuesto a la carbonatación.

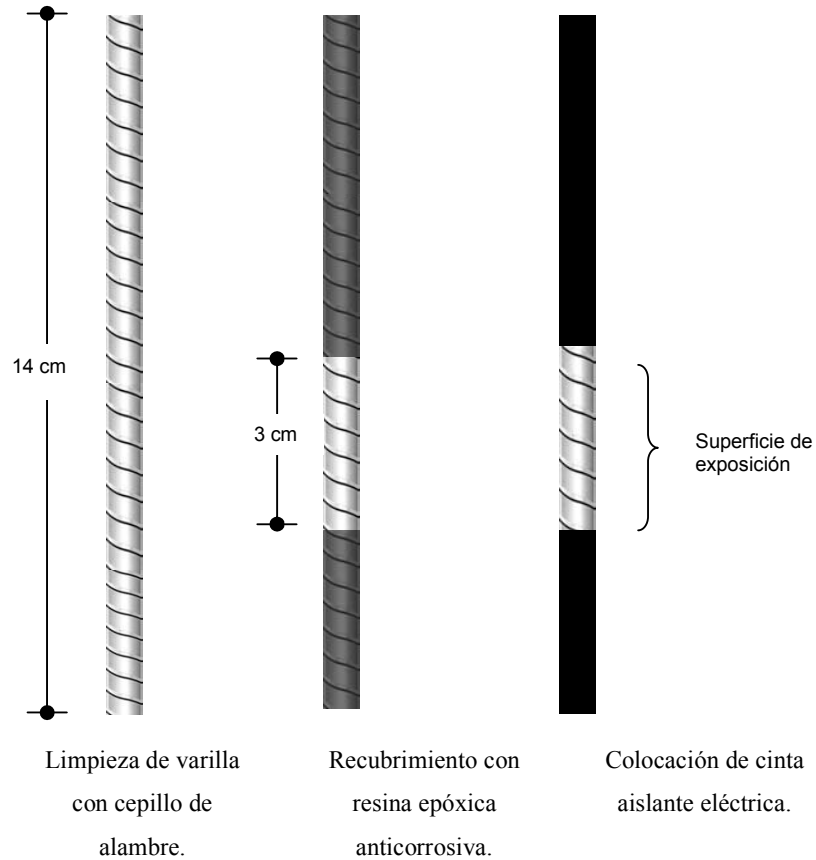


Figura 3.3 Secuencia de preparación de la varilla.

3.4.3 Fabricación y conservación de probetas

La fabricación del concreto se llevó a cabo en una revolvedora de un saco (200 lt) de capacidad. Posterior al mezclado, el concreto fresco fue vaciado en los moldes en tres capas y compactado con una varilla metálica lisa. Una vez elaboradas las probetas, estas permanecieron dentro de una cámara ambiental de curado a 95 % de H.R y 25 °C, durante 28 días.

3.4.4 Pre-acondicionamiento ambiental

Una vez finalizado el período de curado de probetas, éstas fueron acondicionadas durante dos semanas en una cámara ambiental, la humedad mantenida en el interior

fue de 65% de H.R y una temperatura de 25 °C. El objetivo de mantener estos parámetros fue para inducir con mayor facilidad la carbonatación del concreto.

3.4.5 Inducción y monitoreo de la carbonatación acelerada

La inducción de la carbonatación consistió en someter al grupo de probetas en una cámara de ambiental cuyas concentraciones de CO₂ dependerán de las características de cada equipo del laboratorio respectivo. Para la experimentación en México, se utilizó una concentración de CO₂ del 10%, y una humedad relativa del 65% y 30 °C. Para el laboratorio en Francia fueron empleados una concentración de 50% de CO₂, humedad controlada del 60% y 25 °C. La diferencia en concentraciones del dióxido de carbono radica con las características de los equipos con los que se cuenta en ambos laboratorios. En la Figura 3.4 se muestran las imágenes de los equipos de carbonatación acelerada utilizados en ambos países.

El seguimiento de la profundidad de carbonatación se realizó con probetas de concreto sin acero de refuerzo con dimensiones de 6 x 7 x 12 cm. Se monitorearon cada 2 semanas utilizando 3 probetas por cada fecha de prueba fue desarrollado. La evaluación del espesor carbonatado consistió en obtener cortes frescos impregnados con el indicador de fenolftaleína, el valor obtenido fue el resultado de un promedio de al menos seis lecturas repartidas en toda sección de corte, como se observa en la Figura 3.5.



LMDC-UPS



IIC-UANL

Figura 3.4 Cámaras de carbonatación acelerada.

Un grupo de probetas fueron carbonatadas parcialmente hasta una profundidad promedio de 16 mm. En tanto, otras series de probetas fueron carbonatadas totalmente con el fin de observar la influencia del nivel y profundidad de carbonatación.

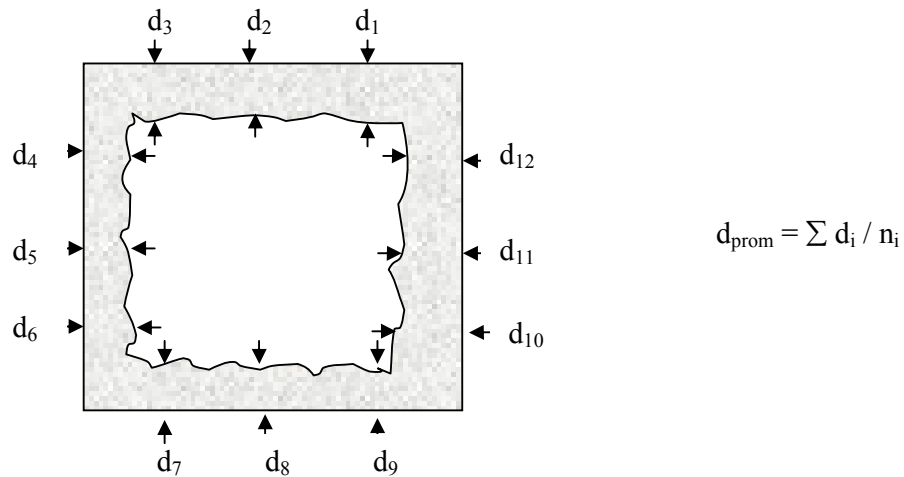


Figura 3.5 Diagrama para la medición de la profundidad de carbonatación.

3.5 APLICACIÓN DE LA REALCALINIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Para la aplicación de la técnica se utilizó una celda similar a la mostrada en la Figura 3.6, el arreglo ha sido empleado y probado en diversas experiencias de campo y en experimentos de laboratorio. La Figura 3.7 muestra un circuito eléctrico completo

para un grupo de probetas durante la etapa de la RAE. Los ánodos de titanio activado son preferidos normalmente por su alta resistencia a la corrosión, de igual forma en el presente trabajo se utilizó una malla de titanio activado. Los tipos de electrolitos, densidades de corriente y tiempos de aplicación ya fueron definidos en apartados anteriores. En la Tabla 3.4 se muestra la nomenclatura completa que será utilizada en los diferentes grupos de probetas.

Tabla 3.4 Nomenclatura y variables utilizadas en las series de probetas.

Serie	Laboratorio	Densidad de corriente (A/m ²)	Tipo de Electrolito (1M)	Tiempo de Realcalinización	Recubrimiento
M2-CPP (carbonatación parcial)	*IIC (México)	1 A/m ²	Na ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃	20 días c/controles a: 5, 9, 13, 17 y 20 días	2 cm
M3-CPC (carbonatación parcial)	*IIC (México)	1 A/m ²	Na ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃	20 días c/controles a: 5, 9, 13, 17 y 20 días	2 cm
M4-CPC-G1 (carbonatación total)	*IIC (México)	1 A/m ²	Na ₂ CO ₃	15 días	2 cm
M4-CPC-G2 (carbonatación total)	*IIC (México)	0 A/m ² 1 A/m ²	Na ₂ CO ₃	20 días con controles a: 1, 3, 5, 7, 10, 13 y 20	3 cm
F1- II/B-LL (carbonatación total)	**LMDC (Francia)	0 A/m ² 1.0 A/m ² 1.5 A/m ² 2.0 A/m ²	Na ₂ CO ₃	40 días c/controles cada 5 días	2 cm

* Instituto de Ingeniería Civil

** Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions

3.5.1 Configuración del circuito eléctrico de un grupo de probetas

Cada probeta fue conectada en serie a una resistencia de 1 ohm ($\pm 1\%$ precisión) la cual sirvió para monitorear el voltaje. Mediante la Ley de Ohm se obtuvo la corriente que circula en cada celda misma que fue ajustada según el caso mediante un reóstato de 50 k.Ω. La Figura 3.6 muestra a manera de ejemplo el diagrama eléctrico para una serie de probetas conectadas en paralelo a una fuente de corriente directa.

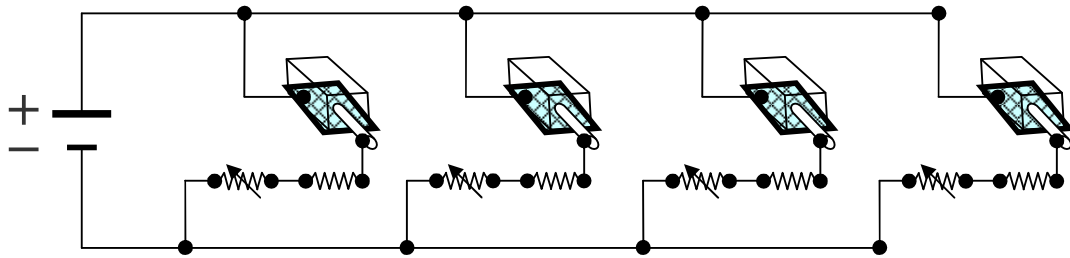


Figura 3.6 Configuración de circuito eléctrico para un grupo de probetas.

3.5.2 Montaje experimental de celda electroquímica de RAE

La celda de realcalinización se conformó de un recipiente de plástico de polipropileno cuya función fue la de almacenar la probeta de concreto junto con la malla de titanio activado, tela de celulosa y el anolito en cantidad suficiente para mantener en inmersión aproximadamente 3 mm de probeta. Los componentes eléctricos y las conexiones se mantuvieron fuera del recipiente a excepto de los cables que conectaban la malla de titanio. La Figura 3.7 muestra con detalle el arreglo de la celda de realcalinización electroquímica.

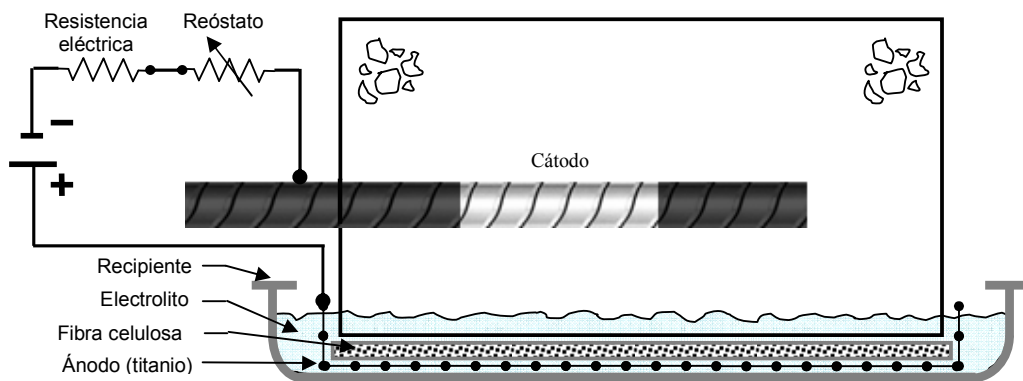


Figura 3.7 Arreglo de la celda de realcalinización electroquímica.

3.6 TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE MONITOREO Y CARACTERIZACIÓN

Diversas técnicas de monitoreo y caracterización fueron utilizadas antes, durante y después de la RAE. Los procedimientos utilizados ya han sido probados y comúnmente utilizados para caracterizar el sistema acero-concreto.

3.6.1 Propiedades eléctricas, físicas y mecánicas del sistema acero-concreto

Las propiedades eléctricas, físicas y mecánicas del sistema acero-concreto intervienen en el desempeño estructural y de durabilidad de las construcciones. En el presente estudio se midieron las siguientes variables para caracterizar la RAE: la resistencia a compresión del concreto, la porosidad accesible al agua, el potencial de corrosión (circuito abierto y cerrado), la intensidad de corriente de corrosión, la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo, y finalmente la resistividad eléctrica del concreto.

3.6.1.1 Resistencia a la compresión del concreto

La resistencia mecánica del concreto generalmente es evaluada mediante la resistencia a la compresión de cilindros de concreto; dicha capacidad depende de la resistencia individual de los agregados y de la pasta de cemento hidratado, así como de la adherencia que se genera entre ambos componentes.

La resistencia a compresión del concreto se llevó a cabo en probetas cilíndricas (Norma NMX-109-ONNCCE - México) y cúbicas (Norma NF P 18-406 - Francia); el procedimiento en común consiste en aplicar gradualmente una carga axial de compresión hasta la falla. El equipo utilizado fue una prensa con capacidad de 200 toneladas marca ELE modelo ADR-AUTO-2000. La resistencia a la compresión de la probeta se calcula dividiendo la carga máxima soportada durante la prueba entre el área de la sección transversal, según corresponda en cada caso, para cada tipo de probeta utilizada.

3.6.1.2 Porosidad accesible al agua

La porosidad accesible al agua es uno de los parámetros más importantes con respecto a la durabilidad de los concretos, este parámetro condiciona en gran medida los mecanismos de transporte de las sustancias agresivas (cloruros, dióxido de carbono, sulfatos, etc.) hacia el interior del concreto. En el presente estudio se obtuvo la porosidad accesible al agua mediante el procedimiento descrito en el AFPC-AFREM.

3.6.2 Caracterización electroquímica del sistema acero-concreto

La aplicación de las diferentes técnicas de evaluación tales como el potencial de electrodo del acero, la resistencia de polarización, la resistividad eléctrica del concreto y la espectroscopia de impedancia electroquímica tienen como objetivo la caracterización del sistema acero - concreto y evaluar el estado de corrosión del acero. En este estudio, estas técnicas fueron medidas regularmente con la ayuda de un Potenciostato/Galvanostato VoltaLab PGZ 100 conectado a una computadora personal.

3.6.2.1 Medición del potencial de corrosión

La medida del potencial de electrodo del acero se llevó a cabo con la ayuda de un electrodo de calomel saturado directamente conectado al potenciostato. Las lecturas se efectuaron antes y después de la aplicación de la realcalinización con el objetivo de monitorear los diferentes valores de potencial del acero (vs. SCE) alcanzados en las diferentes condiciones de aplicación. En consecuencia, se piensa que los valores de potencial de electrodo serán modificados en función de las propiedades dieléctricas de la matriz de concreto. Al final del periodo de RAE se efectuó un seguimiento de este parámetro para medir la despolarización del sistema, y con ello, decidir cuando la medición de la resistencia de polarización para estimar la velocidad de corrosión del acero de refuerzo podría ser aplicada.

Cabe aclarar que en algunas series de probetas se llevó a cabo un seguimiento del potencial del acero a circuito cerrado, la pretensión de esta idea fue la de establecer correlaciones con la evolución de la recuperación alcalina del concreto.

3.6.2.2 Medición de la intensidad de corriente de corrosión

La velocidad de corrosión fue obtenida de forma indirecta a través de mediciones de la resistencia a la polarización considerando la resistencia óhmica del concreto. Esta técnica se aplicó bajo la misma configuración del esquema de la Figura 3.8. Como parámetros principales de aplicación, fueron utilizados aquellos frecuentemente encontrados en la literatura, es decir, una perturbación total del sistema de 40 mV (20 mV en sentido catódico y 20 en sentido anódico), y una velocidad de barrido de 12 mV/min y disminuyendo en algunos casos hasta 6 mV/min.

Con el empleo de esta técnica se obtuvo como su nombre lo indica, un valor de resistencia a la polarización que puede ser relacionado a través de la relación de Stern y Geary, con una densidad de corriente utilizada para fines prácticos y de forma indistinta como una medida de la velocidad de corrosión (i_{corr}). No obstante, el empleo de dicha relación supone la introducción de una constante β (relacionada con las pendientes anódicas y catódicas), en el caso del acero embebido en el concreto un valor de 26 mV puede ser considerado para corrosión activa y de 52 mV para acero en estado pasivo.

3.6.2.3 Medición de la resistividad eléctrica del concreto

La medición de la resistividad eléctrica del concreto, fue obtenida mediante la técnica conocida como de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica o EIS (de su siglas en inglés), se aplicó siguiendo una configuración (ver Figura 3.8) clásica de tres electrodos. Los resultados fueron ajustados utilizando la curva de Niquist para altas frecuencias con un circuito equivalente. Un electrodo de calomel saturado (SCE, sigla en inglés) como referencia, una malla de titanio activado como contra electrodo y finalmente el acero como electrodo de trabajo fueron utilizados. La

respuesta del sistema acero - concreto, fue medida sobre un intervalo de frecuencias de 10 mHz a 100 kHz. La perturbación aplicada al sistema fue de 10 mV pico a pico, a partir del potencial de reposo del acero.

La medida se efectuó antes, durante y posterior a la aplicación de la técnica de realcalinización con el objeto de monitorear los eventuales cambios tanto en la matriz, como en la interfase acero - concreto. La EIS ha sido ya probada en algunos trabajos de investigación (Fajardo, G. 2004) basados en la aplicación de campos eléctricos al sistema acero-concreto, obteniendo correlaciones aceptables de diferentes parámetros.

3.6.2.4 Monitoreo de la diferencia de potencial entre acero y malla de titanio

La D.D.P entre el acero y malla de titanio tiene una dependencia directa del contenido de iones y agua presente en el concreto, asimismo se ha demostrado que estas dos variables mantienen el control de la resistividad. De acuerdo con la revisión bibliográfica se ha establecido que los cambios más importantes del potencial se dan cerca del acero. En el presente estudio se llevó cabo un seguimiento de la D.D.P (a circuito cerrado) la cual fue correlacionada con la evolución del frente alcalino producido por la generación de iones OH^- en la superficie del acero.

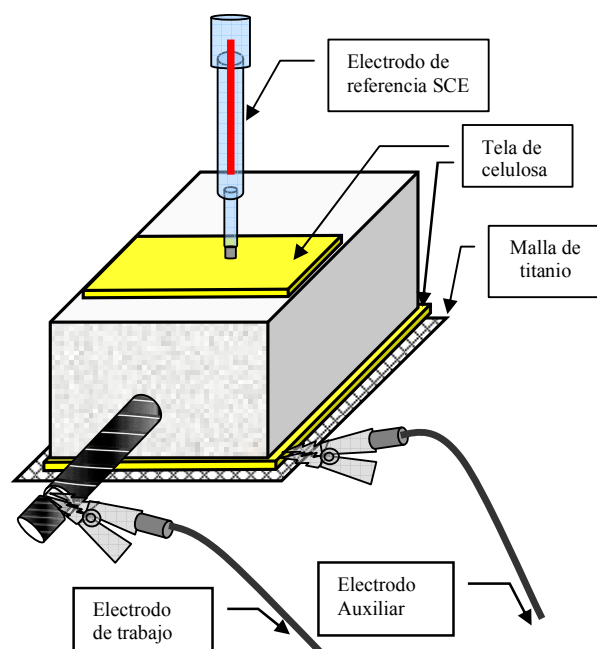


Figura 3.8 Configuración utilizada para la medición de parámetros electroquímicos.

3.6.2.5 Análisis de iones y pH del concreto

Para seguir la evolución de iones y pH del concreto se obtuvieron tres cortes frescos localizados justo en el recubrimiento del concreto tal y como se muestra en la Figura 3.9. La zona “A” corresponde al concreto localizado a nivel del acero (8 mm), luego la zona “B” es el concreto ubicado en la parte media del recubrimiento (8 mm) y finalmente la zona “C” es el concreto superficial de la probeta (8 mm). Los cortes de concreto fueron molidos finamente para obtener muestras de polvos, la preparación de las soluciones para las mediciones de pH se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento descrito por Björk, F. y Eriksson, C.A. (2002).

Los iones que serán analizados son el Na^+ y K^+ , esto es porque los anolitos que son utilizados en la RAE son el Na_2CO_3 y K_2CO_3 . El procedimiento que utilizado es el descrito en libro de Arliguie, G. y Hornain, H. (2007). El método de determinación de contenido de álcalis de las muestras de concreto fue aplicado después de un

ataque de ácido nítrico diluido en proporción 1/50, los álcalis una vez solubilizados serán cuantificados por medio de la técnica de absorción atómica.

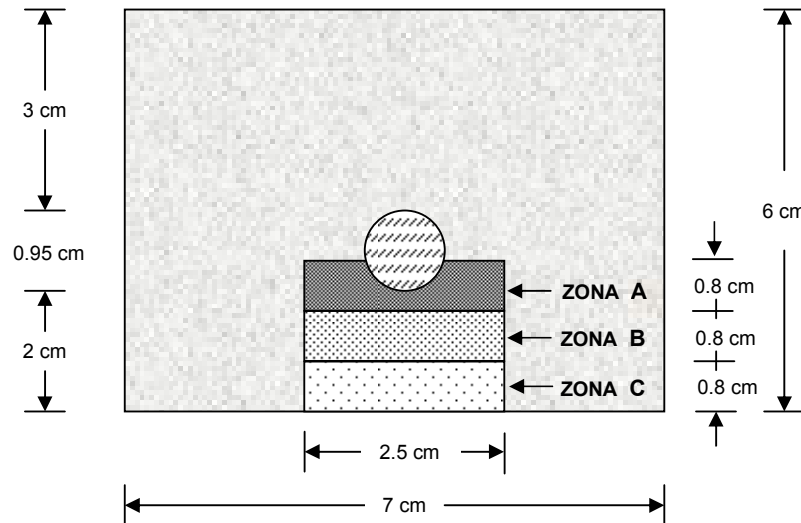


Figura 3.9 Detalle de la obtención de muestras para la preparación de polvos.

3.7 RESULTADOS DE LA ETAPA DE CARBONATACIÓN DE PROBETAS

Como ya se mencionó en un apartado anterior, la carbonatación del concreto es un fenómeno natural de largo plazo que afecta la durabilidad de las estructuras de concreto armado en todo el mundo (Rougeau, P. 1997). Desde el punto de vista de la causa de la corrosión, la carbonatación es considerada con frecuencia menos severa que el ingreso de cloruros, no obstante se ha comprobado que este fenómeno es de carácter mucho más general puesto que puede ocurrir en cualquier región geográfica de la tierra, la razón evidente es la presencia inevitable del CO_2 en el aire (Rozière, E., et al. 2009). Actualmente, el fenómeno cobra especial relevancia puesto que los niveles de CO_2 en el ambiente se han visto incrementados considerablemente por la incesante actividad económica mundial.

Puesto que el proceso de carbonatación en estructuras de concreto reales consiste de una reacción química que se produce gradualmente con el tiempo, es por eso que el

estudio de este fenómeno se lleva a cabo frecuentemente por medio de pruebas aceleradas en cámaras ambientales donde se controlan por lo general las variables de: temperatura, concentración de CO₂, humedad relativa (HR) y presión atmosférica. Asimismo, las investigaciones llevadas a cabo, muestran que se han utilizado una gran diversidad de pastas, morteros y concretos fabricados con diferentes tipos de cementos y adiciones minerales.

Respecto a la inducción artificial de la carbonatación, se detecta que ésta ha sido aplicada bajo diferentes niveles de concentración de CO₂ y condiciones climáticas (Sanjuan, M. A. 1992; Andrade, C., et al. 1993; Bakker, R. F. M. 1988; Wierig, H. J. 1984; Parrott, L. J. et al. 1989; Parrott L. J. 1987), siendo precisamente la razón principal por la cual los variados métodos de prueba no han tenido la suficiente aceptación y confiabilidad puesto que carecen de suficiente repetibilidad y reproducibilidad. Este aspecto ya ha sido informado por el CEN en su reporte CR 1273 (CEN TC51/W612/T65 Report CR 12793 1997); aún cuando se tenga una buena repetibilidad del experimento, esto no implicará una buena reproducibilidad de resultados (Sanjuán, M. A. et al. 2003).

Por otro lado, actualmente existen algunos modelos que han tratado de correlacionar la carbonatación natural y acelerada, no obstante dichas aproximaciones sólo son válidas bajo el contexto en los cuales fueron realizadas. En la práctica es difícil reproducir las condiciones reales de un determinado método de prueba, por lo tanto, los resultados de los ensayos de carbonatación deben ser considerados simplemente como una fuente de información.

Como se recordará, la velocidad carbonatación es un parámetro que depende de diversos factores intrínsecos y extrínsecos relacionados con el concreto. Dentro de los factores intrínsecos encontramos aquellos que tienen que ver con la calidad del concreto, por ejemplo: tipo y contenido de cemento, relación A/C, porosidad abierta, adiciones minerales utilizadas, aditivos químicos agregados, etc. Los factores extrínsecos generalmente están asociados con las condiciones de exposición y servicio de las estructuras de concreto. La humedad relativa, temperatura ambiente, y

por supuesto la concentración de CO_2 del aire son considerados principales factores externos que repercuten en la disminución del pH de la solución de poro. A este respecto, se ha visto que ciclos de humedecimiento y secado del concreto también favorecen el ingreso de agentes agresivos (Li, Ch., et al. 2008) provocando entre otras cosas, la carbonatación del concreto.

Respecto a la inducción acelerada de la carbonatación, la literatura reporta concentraciones de CO_2 que oscilan de entre 5 y 100%. Por lo general, la penetración del CO_2 en la red de poros se analiza en condiciones normales de presión atmosférica, no obstante algunos investigadores han utilizado sistemas cerrados con presiones barométricas superiores a 1 atm. (Duran, A. C. 2003). Sanjuán M. A., et al. (2003) encontraron que concentraciones de CO_2 entre 4 y 5% durante 7 a 15 días es el equivalente un año de exposición natural, sin embargo señalan que los resultados pueden diferir dependiendo de la calidad del concreto y del cemento utilizado.

De acuerdo con lo anterior, se observa que existen diversos procedimientos para inducir la carbonatación acelerada del concreto, asimismo se detecta que el período de tiempo para lograr un determinado perfil depende de múltiples factores. De esta forma, se observa que en la práctica es difícil reproducir las condiciones reales de un determinado método de prueba, por lo tanto, los resultados y condiciones de las pruebas en los ensayos de carbonatación deben ser considerados simplemente como una fuente de información.

La propuesta principal del presente estudio no pretende hacer un análisis exhaustivo sobre el tiempo y velocidad de carbonatación del concreto utilizado en la fabricación de probetas. Por lo anterior, la elección del método y control de parámetros de carbonatación se basó de acuerdo con las características (operación y capacidad) de los equipos con los que se cuenta en los laboratorios de IIC (México) y LMDC (Francia). No obstante lo anterior, en los siguientes apartados se presenta algunos resultados de las pruebas llevadas a cabo durante el periodo de carbonatación de probetas.

3.7.1 Estudio de la carbonatación en probetas

3.7.1.1 Probetas fabricadas en el Instituto de Ingeniería Civil (IIC) de la UANL

Se diseñó y elaboró una primera mezcla de prueba M1-CPC con una relación A/C= 0.65, se fabricaron 20 probetas con varilla y 20 sin varilla de sección transversal de 6 x 7 cm y 12 cm de longitud. Estas probetas fueron utilizadas para poner a punto los parámetros de humedad, temperatura y concentración de CO₂ en la cámara de carbonatación. También se evaluó la influencia de los moldes y limpieza de probetas sobre la evolución de perfiles de carbonatación. Las probetas permanecieron durante 28 días en una cámara de curado a 25° C y 100% de HR. Posteriormente, fueron retiradas y sometidas a un período de acondicionamiento en una cámara ambiental a 70 % HR y 30 °C, de acuerdo con la literatura se ha encontrado que este orden de valores de humedad y temperatura favorecen la carbonatación del concreto.

Una vez que se ajustaron los parámetros de carbonatación, otras dos series de probetas denominadas M2-CPP y M3-CPC fueron elaboradas para estudiar la RAE en concreto parcialmente carbonatado. Adicionalmente, algunas de estas probetas sirvieron para estudiar la influencia de la geometría (circular y rectangular) sobre la velocidad de carbonatación. Paralelamente, otras probetas fueron expuestas a carbonatación natural y se relacionaron con los datos de la carbonatación acelerada.

Posteriormente, para estudiar la RAE en concreto completamente carbonatado se fabricaron las series M4-G1-CPC y M4-G2-CPC. Durante la etapa de carbonatación de estas probetas, se llevó a cabo un seguimiento de parámetros electroquímicos (E_{corr} , i_{corr} y resistividad). Los resultados y análisis de los aspectos mencionados anteriormente se presentan a continuación.

3.7.1.1.1 Puesta a punto de la HR, temperatura y concentración de CO₂ en la cámara de carbonatación

Para la experimentación en el IIC se utilizó una incubadora de CO₂ (Mca. Fisher Scientific Mod. Isotemp) diseñada para trabajar bajo los siguientes rangos de operación:

- a) Concentración de hasta 20% de CO₂
- b) Temperatura máxima de trabajo de hasta 37° C
- c) Humedad relativa de hasta 95%

Un grupo de probetas M1-CPC previamente acondicionadas (70% de HR y 30 °C) fueron introducidas dentro de la cámara de carbonatación a una concentración de 10% de CO₂, 70% de HR y 30 °C. Después de permanecer un 24 h dentro del equipo, los parámetros observados en la pantalla fueron los siguientes: 95% de HR, 31° C y 10% de CO₂. Como se puede detectar la humedad relativa se elevó considerablemente, lo anterior fue constatado por la condensación de agua presentada en la puerta de cristal y en la parte baja de la cámara. Para subsanar éste inconveniente se decidió abrir diariamente la puerta de la cámara, esto con el fin de desalojar el exceso de agua acumulada a consta del alto consumo de CO₂. Aún cuando se observó que había avance de carbonatación en las probetas, se dictaminó que la solución no era la mejor, por tal motivo se propuso solamente secar por un día las probetas e inmediatamente fueron introducidas en la cámara de carbonatación. En los días posteriores, se observó que los parámetros preestablecidos finalmente permanecieron estables, de esta forma se concluyó que no había necesidad de preacondicionar las probetas puesto que la eficiencia del equipo permitió controlar los parámetros configurados previamente.

Otra causa sobre el exceso humedad relativa presentado en la etapa inicial de carbonatación puede ser atribuido a la liberación de agua producto de la rápida reacción de carbonatación en la etapa inicial (Tutti, K. 1982). Aunado a lo anterior, la cámara es un sistema cerrado en donde los parámetros físicos (agua, temperatura y

concentración de CO₂) son suministrados desde exterior sin posibilidad de ser desalojados o compensados automáticamente por el equipo.

Otro aspecto a considerar, fue la homogeneidad de las condiciones ambientales dentro de la cámara. Aún cuando el equipo está provisto de un ventilador en la parte superior para inducir circulación forzada, se detectó que las probetas regularmente no presentaban perfiles uniformes de carbonatación. De acuerdo con lo anterior, se decidió trasladar y rotar las probetas dentro de la cámara durante un mes. Al final del período, los perfiles de carbonatación permanecieron de forma irregular, por lo que se pensó que ésta situación podría estar relacionada con efectos de superficie de las probetas. En el siguiente apartado se aborda dicha situación y la propuesta de solución del problema.

3.7.1.1.2 Influencia del molde y limpieza de probetas sobre la forma y evolución de perfiles de carbonatación

Como se recordará, uno de los objetivos del presente trabajo es el estudio de la RAE en probetas parcialmente carbonatadas, para tal efecto se propuso inducir la carbonatación de forma parcial a un grupo de probetas (M2-CPP y M3-CPC) hasta una profundidad promedio de 16 mm. Puesto que el recubrimiento de concreto para este grupo fue de 20 mm., se desprende entonces la necesidad de asegurarse sobre la uniformidad de los perfiles de carbonatación.

De la Figura 3.10 se aprecia que los perfiles de carbonatación fueron irregulares en las primeras probetas (M1-CPC) elaboradas.

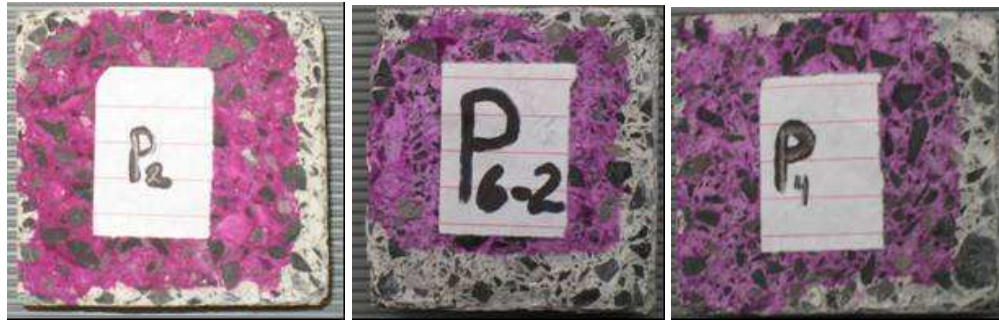


Figura 3.10 Perfiles de carbonatación irregulares presentados en la etapa de puesta a punto (serie M1-CPC).

Como ya se había planteado con anterioridad, el origen del problema podría haber sido causado por la posición y ubicación física dentro de la cámara, no obstante, aún cuando regularmente las probetas fueron cambiadas de lugar el problema persistió. Para encontrar la explicación de este efecto, se revisó el proceso de elaboración de éstas. A pesar de que durante el colado de probetas no se utilizó ningún agente desmoldante, se detectó que la pintura (de aceite) de los moldes se había adherido de forma irregular en la superficie de las probetas; y ésta fue retirada solo hasta después de finalizado el período de curado. Se piensa que este efecto podría haber contribuido a bloquear el paso de CO_2 y agua hacia el interior de la matriz de concreto, esto se constató porque después de eliminar la pintura de los moldes las series de probetas subsecuentes ya no presentaron perfiles de carbonatación irregulares.

3.7.1.1.3 Efecto de la geometría (circular y rectangular) de la probeta y tipo de cemento sobre la velocidad de carbonatación.

Para evaluar el efecto de forma y tipo de cemento de la probeta sobre el avance de carbonatación, se conformó un grupo de probetas constituido por las series M2-CPP y M3-CPC. El seguimiento de los espesores carbonatados se llevó a cabo en probetas sin varilla, la sección transversal de los prismas fue de 6 x 7 cm y los cilindros de 7.5 cm de diámetro. La Figura 3.11 muestra el comportamiento de las profundidades de carbonatación en probetas M2-CPP durante un período de tres meses. Se observa que

la evolución de la carbonatación es muy similar en ambos tipos de secciones transversales, en la Figura 3.12 se puede constatar la similitud de espesores y la uniformidad de los perfiles obtenidos. Para efectos del presente estudio, se desprende que la inducción de la carbonatación acelerada tiene los mismos efectos en ambos tipos de secciones.

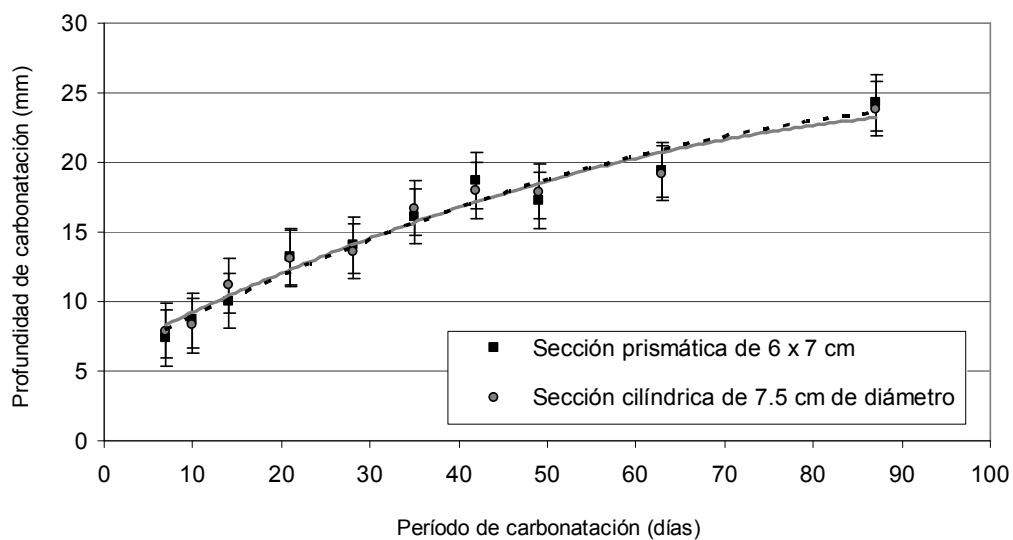


Figura 3.11 Comportamiento de la profundidad de carbonatación en prismas y cilindros.



Figura 3.12 Perfiles de carbonatación uniformes en prismas y cilindros.

Adicionalmente, para corroborar los resultados anteriores las constantes de carbonatación para las dos series de probetas (M2-CPP y M3-CPC) y para ambos tipos de secciones transversales fueron calculadas. Observando la Tabla 3.5 se detecta que efectivamente no hay una diferencia importante en los valores de las constantes de carbonatación para ambos tipos de secciones, no obstante, se observa que las probetas M3-CPC mantuvieron profundidades de carbonatación ligeramente mayores a la serie M2-CPP (Figura 3.13).

Tabla 3.5. Constantes de carbonatación acelerada ($\text{mm}/\sqrt{\text{año}}$).

Serie de probetas	Tipo de Sección	
	Rectangular (6 x 7 cm)	Circular (7.5 cm \varnothing)
M2-CPP	51.3	51.9
M3-CPC	54.9	62.4

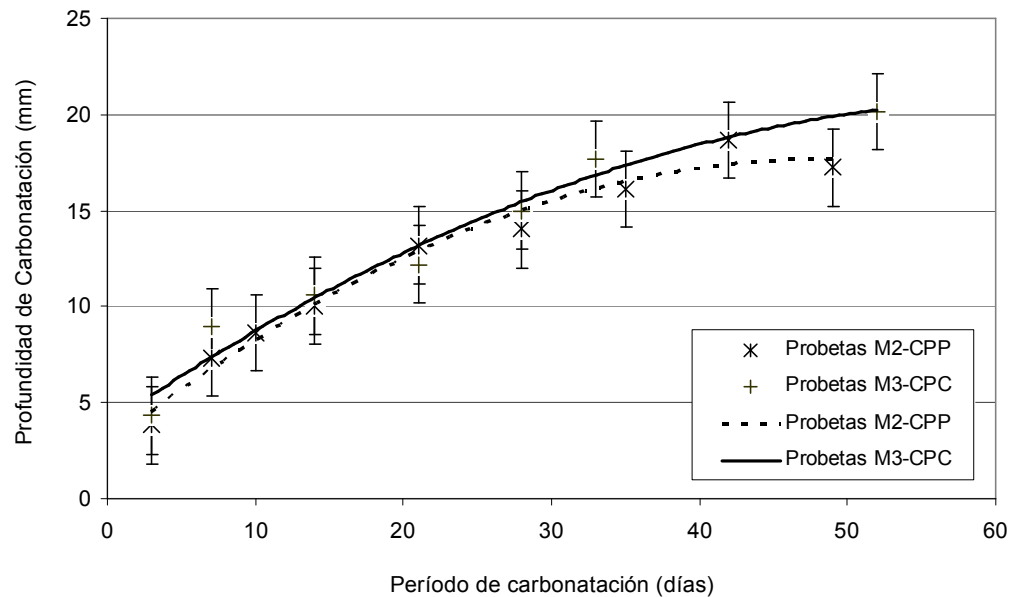


Figura 3.13 Evolución de la carbonatación acelerada de probetas M2-CPP y M3-CPC.

3.7.1.1.4 Carbonatación natural de probetas

Un grupo de probetas sin refuerzo M2-CPP y M3-CPC fueron sometidas a condiciones naturales de exposición en la parte superior de la azotea del Instituto de Ingeniería Civil (Figura 3.14). La información recabada después de 22 meses de monitoreo muestra que la evolución del frente de carbonatación son muy similares (Figura 3.15), las constantes de carbonatación promedio fueron de 5.6 y 5.9 mm/ $\sqrt{\text{año}}$ para M2-CPP y M3-CPC respectivamente. En las Figuras 3.16 y 3.17 se presentan los valores de las constantes de carbonatación para diferentes edades de prueba, se hace la comparación entre la condición natural y acelerada; en general se observa que la velocidad de carbonatación natural es de alrededor de nueve veces menor con respecto a la exposición acelerada.



Figura 3.14 Probetas expuestas a carbonatación natural.

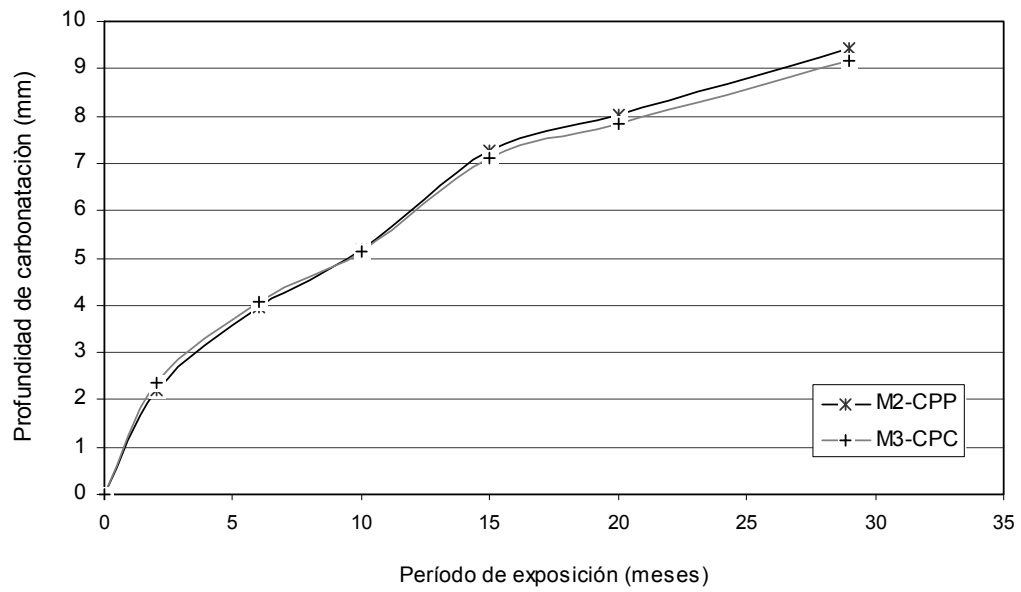


Figura 3.15 Evolución de la carbonatación natural de probetas M2-CPP y M3-CPC.

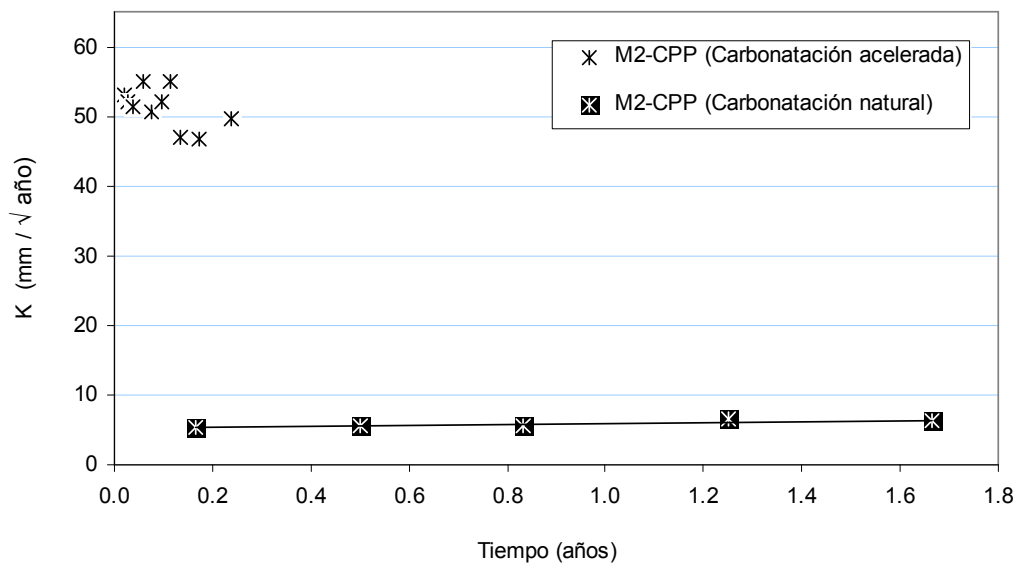


Figura 3.16 Carbonatación acelerada y natural de probetas M2-CPP.

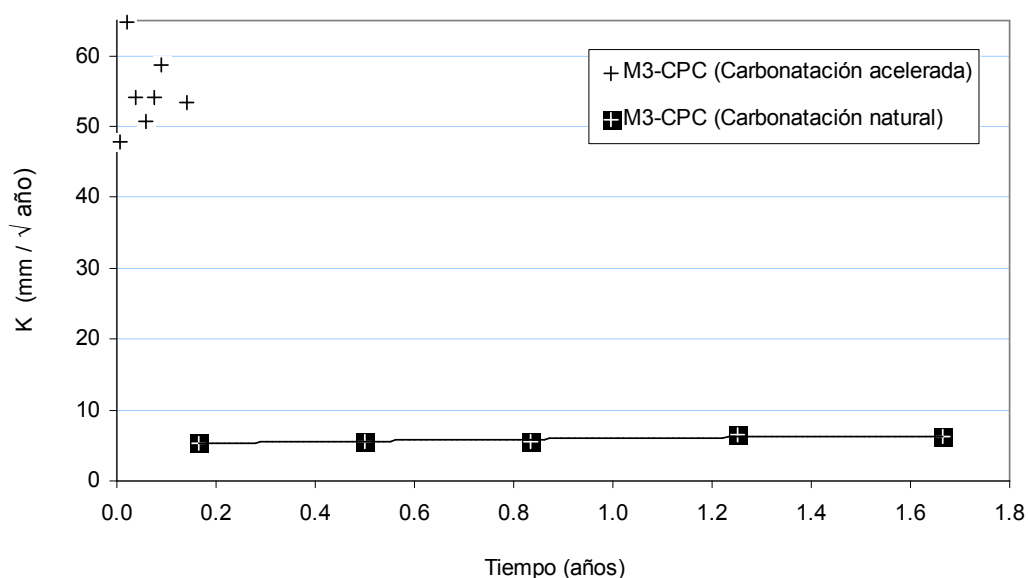


Figura 3.17 Carbonatación acelerada y natural de probetas M2-CPC.

3.7.1.1.5 Comportamiento de parámetros electroquímicos (E_{corr} , i_{corr} y resistividad eléctrica) durante el período de carbonatación acelerada de probetas.

Las probetas utilizadas para éste estudio corresponden con las series M4-CPC-G1 y M4-CPC-G2. Una vez que fueron retiradas de la cámara e curado, éstas fueron sometidas a un procedimiento de secado durante una semana en un horno eléctrico a 40° C. Posteriormente, las probetas fueron limpiadas superficialmente con cepillo de alambre y aire a presión para eliminar partículas sueltas. El proceso de carbonatación se llevó a cabo utilizando los parámetros (10% de CO₂, 70 % HR y 30 °C) establecidos en la etapa de puesta a punto.

El monitoreo de perfiles de carbonatación se llevó a cabo de forma regular, y paralelamente a esta actividad se midió la resistividad del concreto, el potencial y la velocidad de corrosión. Cabe aclarar que este grupo de probetas fue llevado hasta la carbonatación total, no obstante el monitoreo de parámetros electroquímicos se realizó durante un período de 90 días.

3.7.1.1.5.1 Evolución de la resistividad eléctrica del concreto

De la Figura 3.18 se puede observar que la resistividad del concreto aumenta conforme el frente carbonatado avanza hacia el interior de la probeta. Se sabe que la precipitación del CaCO_3 por efecto de la carbonatación bloquea la red de poros abiertos, en tanto el transporte de cargas se ve impedido con la gradual carbonatación del concreto.

Por otro lado, de la Figura 3.18 se detecta que el frente de carbonatación llega al acero alrededor del tercer mes de exposición de CO_2 , asimismo se observa que el valor de la resistividad para este instante de tiempo es de $30 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$., de acuerdo con Polder, R.B., et al. (2001) el riesgo de corrosión del acero es considerado moderado

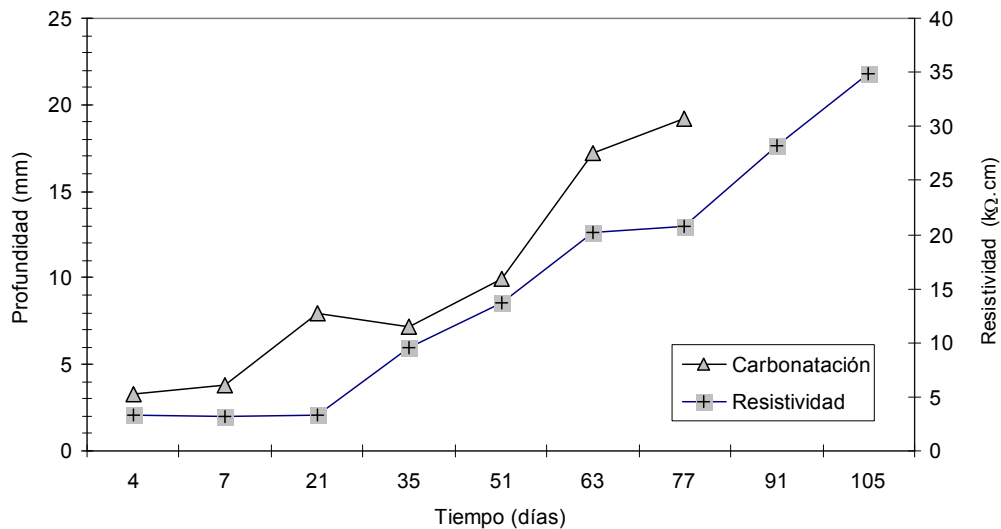


Figura 3.18 Evolución de la resistividad eléctrica en función de la profundidad de concreto carbonatado.

3.7.1.1.5.2 Evolución del potencial de corrosión (vs. SCE)

De acuerdo con la Figura 3.19, se aprecia que durante el primer mes de exposición el potencial de corrosión se mantiene en alrededor de 20 mV (vs SCE), se destaca además que la profundidad de carbonatación hasta este período de tiempo alcanza un

valor de 8 mm aproximadamente. Después de 30 días de carbonatación los valores de potencial empiezan a descender hacia valores más negativos, esto puede ser atribuido a la posible despasivación del acero por el avance de la carbonatación entre la interfase acero concreto (donde emerge el acero del concreto). Se observa además que cuando el frente de carbonatación transversal alcanza el acero de refuerzo éste toma un potencial de -120 mV, de acuerdo con la norma ASTM C-876 dicho valor representa una probabilidad del 90% de que no exista corrosión.

El criterio que se tomó para extraer las probetas M4-CPC (G1 Y G2) de la cámara de carbonatación se basó precisamente en la valoración de los parámetros electroquímicos. Desde el punto de vista del potencial de corrosión, se detectó que al cabo de tres meses el E_{corr} era de -180 mV (\approx -270 vs CuSO_4), ubicándose dicho valor en la zona incierta según ASTM C-876.

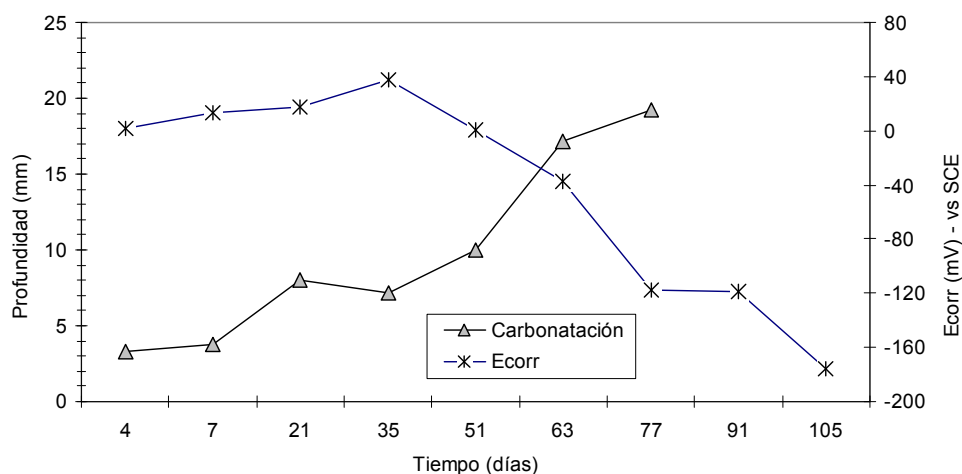


Figura 3.19 Evolución del E_{corr} en función de la profundidad de concreto carbonatado.

3.7.1.1.5 3 Evolución de la corriente de corrosión

Finalmente, la velocidad de corrosión fue monitoreada de forma paralela a los otros dos parámetros mencionados anteriormente. De la Figura 3.20, se encontró que durante el primer mes la i_{corr} se mantuvo en el rango de 0.25 a 0.12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo cual

puede ser interpretado en términos generales como un estado pasivo. Posteriormente, se observa que el i_{corr} se incrementa hasta llegar al final del período de carbonatación con un valor de $0.35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, interpretándose esto como un bajo nivel de corrosión. De esta forma, se confirma que el estado de corrosión en ésta serie de probetas se encuentra en la etapa de iniciación. La premisa para aplicar le RAE de estas probetas fue precisamente carbonatar completamente y alcanzar niveles incipientes de corrosión.

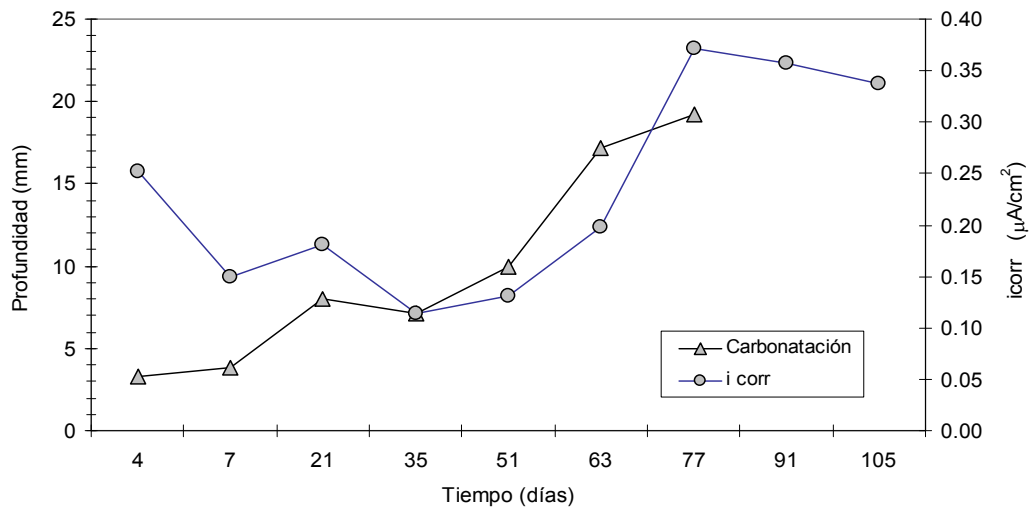


Figura 3.20 Evolución del i_{corr} en función de la profundidad de concreto carbonatado.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA REALCALINIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CONCRETO

4.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan los resultados experimentales de la realcalinización electroquímica de probetas reforzadas parcialmente y totalmente carbonatadas.

En la primera parte se muestran las características químicas de los cementos utilizados en la elaboración de las mezclas de concreto. Asimismo se presentan las resistencias mecánicas de compresión de los diferentes concretos. Por otro lado, se describen las características de las celdas de electroquímicas utilizadas durante la realcalinización electroquímica del concreto.

En lo que corresponde a la etapa de la RAE de concretos parcialmente carbonatados, se muestra la evolución de la diferencia de potencial entre la malla de titanio (ánodo) y el acero de refuerzo (cátodo). También se presentan algunos resultados concernientes al cambio de la porosidad abierta por efecto de la aplicación de la técnica. Asimismo, se realiza un seguimiento del pH de los anolitos y del concreto que recubre el acero. Paralelamente se muestra la evolución de los perfiles de iones de Na^+ y K^+ del concreto RAE. Por último, en esta etapa se llevaron a cabo mediciones de los parámetros electroquímicos que definen el estado de corrosión del sistema acero-concreto, a saber: potencial de corrosión, velocidad de corrosión y resistividad eléctrica del concreto.

Finalmente durante la etapa de RAE de probetas totalmente carbonatadas se presenta la evolución del potencial de electrodo a circuito cerrado y abierto, de igual forma se observa el comportamiento de la diferencia de potencial en ánodo y cátodo. Se analiza también la pérdida del pH del anolito como una función de la densidad de corriente empleada durante el tratamiento. Finalmente se efectúa una correlación entre el incremento de pH del concreto RAE y la correspondiente pérdida de pH del anolito.

4.2 CARACTERÍSTICAS DE CEMENTOS Y CONCRETOS UTILIZADOS

4.2.1 Propiedades de cementos y concretos

En la sección 2.3 se habló de los factores que tienen que ver con el proceso de la realcalinización electroquímica. Particularmente, se hizo mención sobre la importancia que guarda el conocimiento de las características del tipo de cemento y concreto en relación con el deterioro y posterior reparación de las estructuras. De acuerdo con experiencias de campo y estudios de laboratorio relacionadas con los métodos electroquímicos de reparación, se ha observado que el tipo de cemento empleado en el concreto tiene influencia directa sobre la cantidad de carga aplicada (densidad de corriente y tiempo de aplicación); específicamente en estructuras de concreto fabricadas con cementos que contienen adiciones se presentan mayores dificultades para ser realcalinizados. En este sentido, se ha detectado que la porosidad y la resistividad eléctrica del concreto son dos de los aspectos principalmente influenciados por el tipo de cemento utilizado. En la Tabla 4.1 se presenta la composición química (expresada en óxidos) de los cementos empleado en la fabricación de mezclas de concreto correspondientes a las series M2-CPP, M3-CPC, M4 CPC (G1y G2) y F1 II/B-LL 32,5 R. Revisando la tabla, se destaca el alto contenido de SiO_2 (29.8%) del cemento CPP-30-R, esto podría dar un indicativo del uso de una adición mineral rica en sílice que en teoría podría favorecer la reacción puzolánica con el Ca(OH)_2 , traduciéndose esto en una mayor densificación de la matriz cementante. En efecto, en el apartado 3.7.1.1.3 se encontró que el concreto de la serie M2-CPP presentó una porosidad menor en relación con M3-CPC. Por otro lado, se detecta que el cemento CPP-30-R presenta un contenido mayor de Na_2O y K_2O , de acuerdo con Kobayashi, K. y Uno, Y. (1990) el alto contenido de álcalis puede favorecer una mayor velocidad en la carbonatación. Sin embargo, durante el período de la inducción acelerada de la carbonatación (sección 3.7.1.1.3 y 3.7.1.1.4) se observó que las velocidades de carbonatación fueron muy similares en probetas M3-CPC y M2-CPP.

En relación con el cemento F1 II/B-LL 32,5 R se observa que aún cuando corresponde aproximadamente con la clasificación CPC de la norma mexicana, la composición química difiere en mucho para ambos tipos de cementos. Se destaca además, que este tipo de cemento presenta un menor contenido equivalente de álcalis en relación con los cementos utilizados para las probetas de México.

Tabla 4.1 Composición química de cementos.

Tipo de cemento	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	P x Ign	Na ₂ O eq
CPP-30R	52.1	29.8	6.8	3.0	2.6	1.4	1.26	0.73	0.21	0.11	0.05	2	1.56
CPC-30R	59.5	16.9	4.3	1.6	3.39	1.5	0.72	0.41	0.18	0.04	0.08	7.3	0.88
F1-II/B-LL	62.0	15.9	3.9	2.15	2.65	0.80	0.80	0.14	*	*	*	*	0.66

*Datos no obtenidos

La resistencia mecánica del concreto es comúnmente considerada como la característica más importante de éste material, dicho parámetro proporciona un panorama general de la calidad del concreto puesto que mantiene una relación estrecha con la estructura de la pasta de cemento. Como se recordará, todas las mezclas de concreto fueron fabricadas con una relación a/c = 0.65, después de permanecer por 28 días en el cuarto de curado las especímenes fueron probados a una carga de compresión. Para los cilindros de concreto hechos en México se utilizó el procedimiento descrito en la norma mexicana NMX-C-083, en tanto que para los cubos hechos en Francia se utilizó la norma NF P 18 – 406. Cabe hacer mención, dado que los especímenes fabricados en Francia fueron de forma cúbica, hubo necesidad de afectar el valor de compresión por un factor de 0.8. Los resultados promedio de las resistencias a compresión se muestran en la Figura 4.1.

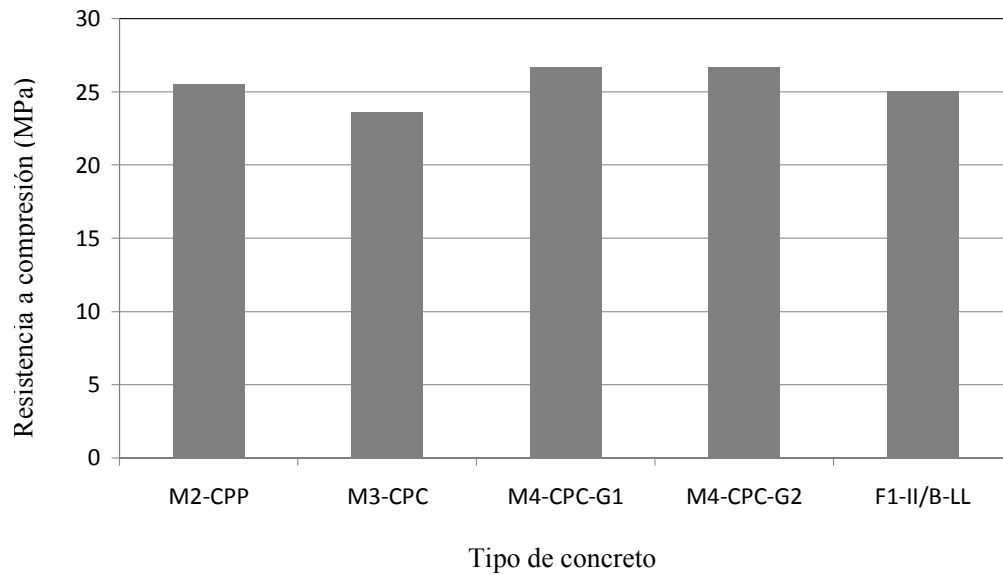


Figura 4.1 Resistencias a compresión promedio de los diferentes concretos a 28 días.

4.2.2 Estado físico de probetas antes de la realcalinización

Como se recordará de la metodología experimental algunas series de probetas fueron carbonatadas parcialmente hasta una profundidad promedio de 16 mm, en tanto que otras se llevaron hasta un proceso carbonatación total. Las series M2-CPP y M3-CPC corresponden a las probetas que fueron carbonatadas de manera parcial. Por otro lado, las probetas de las series M4-CPC-G1, M4-CPC-G2 y F1-II/B-LL fueron carbonatadas totalmente.

Con el objetivo de establecer un estado de referencia antes de la realcalinización, una vez retiradas las probetas del proceso de carbonatación se llevó a cabo una inspección visual. Los análisis llevados a cabo consistieron en revisar el espesor de recubrimiento, medición de los frentes de carbonatación y el pH de la matriz de concreto.

El recubrimiento de concreto promedio para cada serie de probetas se muestra en la Tabla 4.2 En general, se puede constatar que no hubo importantes variaciones en el espesor de concreto que recubre el acero de refuerzo.

Tabla 4.2 Características de probetas utilizadas.

Serie	Tipo de carbonatación	Recubrimiento de concreto (mm)	pH del concreto		
			A	B	C
M2-CPP	Parcial (16 mm)	20.22	12.17	11.65	9.33
M3-CPC	Parcial (16 mm)	20.16	13.10	11.68	9.78
M4-CPC-G1	Total	20.24	8.38	8.35	8.34
M4-CPC-G2	Total	30.10	8.38	8.35	8.34
F1-II/B-LL	Total	20.12	9.52	9.35	9.33

Para obtener los valores de pH del concreto parcialmente carbonatado se tomaron muestras de polvos en la zona inmediata al acero (Zona A), en la zona de viraje (Zona B) y en la superficie del concreto (Zona C). La Tabla 4.2 muestra los valores obtenidos sobre las muestras representativas de cada zona. De manera similar, para las probetas completamente carbonatadas, se eligieron tres zonas del recubrimiento de concreto para obtener las muestras de polvos con las cuales se midieron los pH's, los resultados se presentan en la Tabla 4.2.

De acuerdo con los resultados de pH obtenidos, en general se puede constatar que hay cierta correspondencia de valores de pH para cada una de las zonas, es decir, se detecta que hay una tendencia de valores más altos hacia la zona donde se ubica el acero de refuerzo, en tanto que el concreto de la zona superficial presenta valores más bajos, lo cual resulta normal puesto que el grado de carbonatación es mayor en la región más expuesta.

Como se recordará del Apartado 3.7, la evaluación del período de carbonatación se llevó a cabo con probetas sin acero de refuerzo, no obstante para asegurar la misma profundidad de carbonatación (probetas parcialmente carbonatadas) en probetas

reforzadas, se realizaron algunos cortes frescos. La Figura 4.2 muestra la sección de un corte longitudinal de una probeta donde se aprecia la carbonatación parcial. Sin embargo observando detalladamente la zona donde emerge el acero (lado izquierdo de la figura resaltado con el óvalo azul) se detectó un frente de carbonatación más pronunciado, favorecido éste por el efecto de frontera en la geometría de la probeta. Para corregir este problema, en probetas posteriores se les aplicó un recubrimiento epóxico en dicha zona como se muestra en la Figura 4.3 (marcado con óvalo en azul).

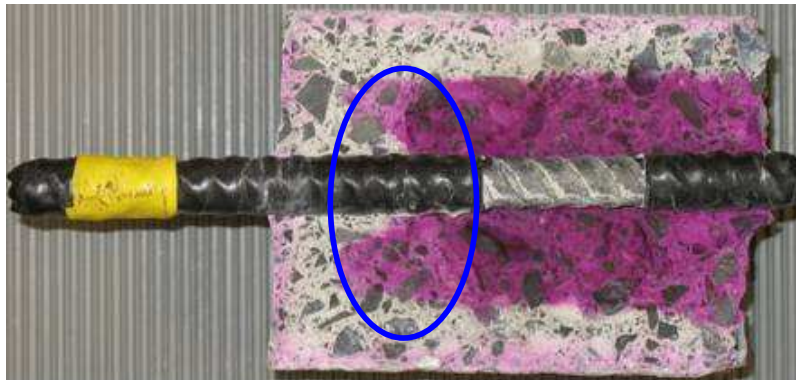


Figura 4.2 Frente de carbonatación característico en probetas con varilla.



Figura 4.3 Probeta con resina en la zona de la varilla para evitar la difusión del CO_2 .

4.3 CARACTERÍSTICAS DE LAS CELDAS DE REALCALINIZACIÓN

Se habilitaron las celdas electroquímicas utilizando recipientes de polipropileno con tapa de cierre parcialmente hermético para evitar la evaporación del agua de los anolitos. Las soluciones se prepararon a una concentración 1M con agua destilada: 106 g/L para Na_2CO_3 y 138 g/L para K_2CO_3 . El pH de los anolitos fue de 11.86 para Na_2CO_3 y 12.18 para K_2CO_3 . El volumen inicial de anolito para cada celda fue de 125 mL, necesario para mantener inmersa la malla de titanio, la tela de celulosa y 3 mm de espesor de la probeta. Cabe aclarar que durante el período de la RAE no se agregó más solución.

Se utilizaron fuentes de poder de corriente directa de 30 V, los voltajes necesarios para hacer pasar la corriente fueron de: 2.8 V para M2-CPP, 2.6 V para M3-CPC, 5.9 V para M4-CPC-G1-G2. En el caso de probetas F1-II/B-LL los voltajes fueron: 2.3 V para 1 A/m^2 , 2.5 V para 1.5 A/m^2 y 2.7 V para 2.0 A/m^2 .

La densidad de corriente fue monitoreada regularmente de forma indirecta mediante la medición del voltaje en las terminales de la resistencia de 1 ohm (1% de precisión). La regulación de la densidad de corriente para cada probeta se llevó a cabo mediante el ajuste del potenciómetro de 50 k Ω , en la Figura 4.4 se muestra un grupo de probetas en la etapa de la realcalinización.



Figura 4.4 Monitoreo de la densidad de corriente en un grupo de probetas.

Se detectó al momento de armar las celdas de realcalinización la falta del paso de corriente aún al nivel más alto de voltaje (30 V) en la fuente, de esta manera, previo a la RAE se decidió mantener las probetas en sus contenedores respectivos junto con la solución electrolítica durante 12 horas. El objetivo de esta operación fue permitir una pre-humectación del concreto, disminuyendo así la resistividad eléctrica del concreto.

4.4 REALCALINIZACIÓN DEL CONCRETO PARCIALMENTE CARBONATADO

4.4.1 Evolución de la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo

Durante el período de aplicación del campo eléctrico se realizaron mediciones de la diferencia de potencial (D.D.P) entre la malla de titanio activado (ánodo) y la varilla (cátodo). La Figura 4.5 muestra la evolución de este parámetro para las series M2-CPP y M3-CPC. En el caso de probetas M2-CPP las mediciones se realizaron a partir de octavo día y hasta el final del período de realcalinización. Respecto a la serie M3-

CPC el seguimiento fue llevado a cabo durante 16 días a partir de la aplicación del campo eléctrico.

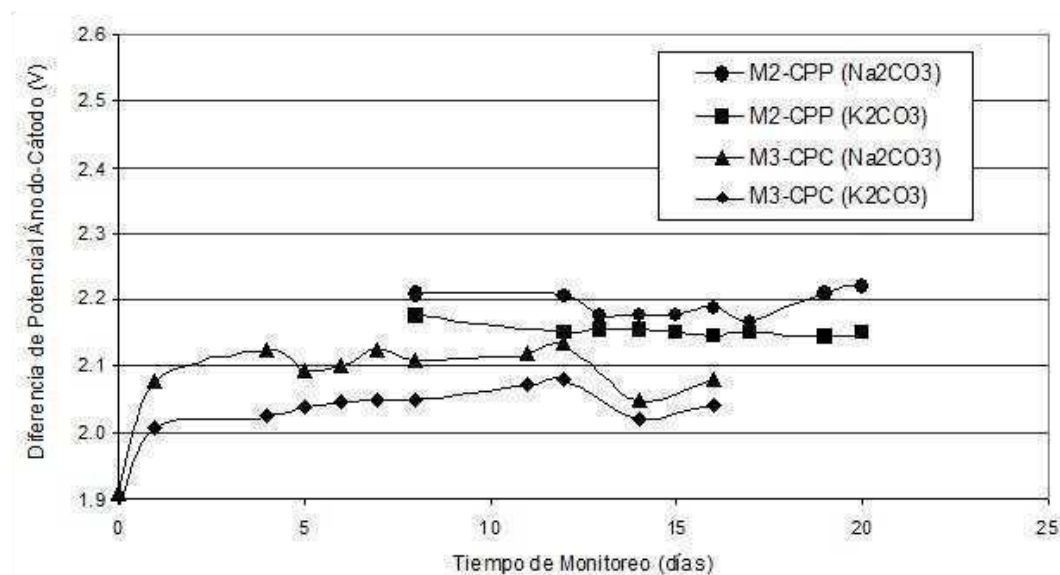


Figura 4.5 Evolución de la diferencia de potencial entre malla de titanio y acero de refuerzo.

Se constata que las probetas M2-CPP presentaron una D.D.P. relativamente mayor respecto a la serie M3-CPC. Este comportamiento puede ser atribuido a las diferencias de resistividad que presentan los dos tipos de concretos. Midiendo la resistividad de ambos tipos de concreto se encontró que para M2-CPP fue de 25 kΩ . cm en tanto que para M3-CPC fue 7.9 kΩ . cm. Por lo tanto, se puede corroborar que efectivamente hay una influencia directa de la resistividad del concreto sobre la D.D.P. Así mismo, en ambos casos de probetas se observa la contribución favorable de la conductividad eléctrica del K⁺ sobre el Na⁺ evidenciado por un menor voltaje aplicado para lograr la corriente preestablecida.

4.4.2 Comportamiento de la porosidad abierta del concreto

El mecanismo de carbonatación puede ser explicado en parte, por los fenómenos de transporte que ocurren en la red de poros interconectados de la matriz cementante. Asimismo, durante la realcalinización electroquímica el transporte de especies químicas es esencial para el funcionamiento de la técnica. En este orden de ideas, se decidió llevar a cabo un seguimiento en la evolución de la porosidad accesible al agua de los dos tipos de concretos utilizados en esta etapa. De la Tabla 4.3 se puede observar que antes de iniciar el proceso de la RAE, las probetas M2-CPP presentaron un valor de 10.32% mientras que M3-CPC fue de 11.25%, de donde se puede percibir una similitud en las porosidades puesto que la relación a/c fue la misma para ambos concretos. Al final del período (20 días de RAE), se observa que no hay importantes cambios en la porosidad, por lo tanto la sensibilidad de la prueba no es apropiada para evaluar el grado de porosidad del concreto afectada por el tipo de anolito.

De acuerdo con los resultados de porosidad abierta, en este estudio se observa que dicho parámetro no aporta información relevante sobre el comportamiento de la realcalinización electroquímica.

Tabla 4.3 Porosidad accesible al agua (%) antes y durante la aplicación de la RAE.

Período de RAE (días)	M2-CPP		M3-CPC	
	Tipo de anolito		Tipo de anolito	
	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃
0	10.32	10.32	11.25	11.25
5	10.59	9.31	10.83	9.81
9	9.60	8.93	10.14	9.74
13	10.32	9.93	10.69	10.36
17	10.26	9.45	10.44	9.65
20	10.22	9.12	10.56	10.63

4.4.3 Comportamiento del pH en los anolitos

Una de las funciones de los anolitos utilizados en la RAE es la conservación de un ambiente alcalino en la región anódica de la celda. De acuerdo con las recomendaciones de NACE SP01107 (2007), se menciona que cuando se utilizan ánodos de titanio catalizado deberá asegurarse que el pH de la solución se mantenga por encima de 7. En el presente estudio fue regularmente monitoreado el comportamiento del pH en los anolitos. En la Figura 4.6 se muestra la evolución del pH de los anolitos durante el período de aplicación del campo eléctrico.

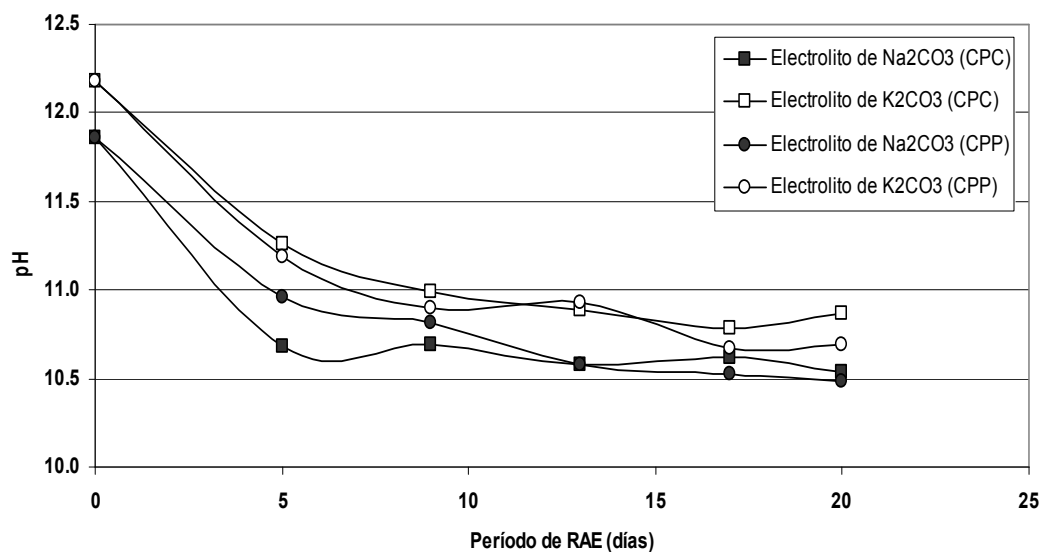


Figura 4.6 Evolución del pH en los anolitos durante la RAE.

Durante los primeros cinco días de aplicación se observa una importante disminución del pH en ambos tipos de anolitos. Se destaca además, que independientemente del tipo de concreto tratado, el anolito de K₂CO₃ tiende a conservar una mayor alcalinidad respecto a Na₂CO₃. Se destaca que después de diez días las soluciones tienden a mantener su alcalinidad, en este sentido es posible pensar que el concreto en contacto con los anolitos ya no incrementa su valor de pH, no obstante, se

esperaría que la solución pudiera seguir penetrando para alcanzar un mayor espesor realcalinizado.

Por otro lado, durante el período del tratamiento se detectó que aparecieron burbujas (Figura 4.7), esto ya había sido reportado por Andrade C. et al. (1999), de donde se confirma el efecto de la oxidación del agua producto de los potenciales presentados en el ánodo, consecuentemente dicho fenómeno contribuye en la disminución del pH en las soluciones electrolíticas.

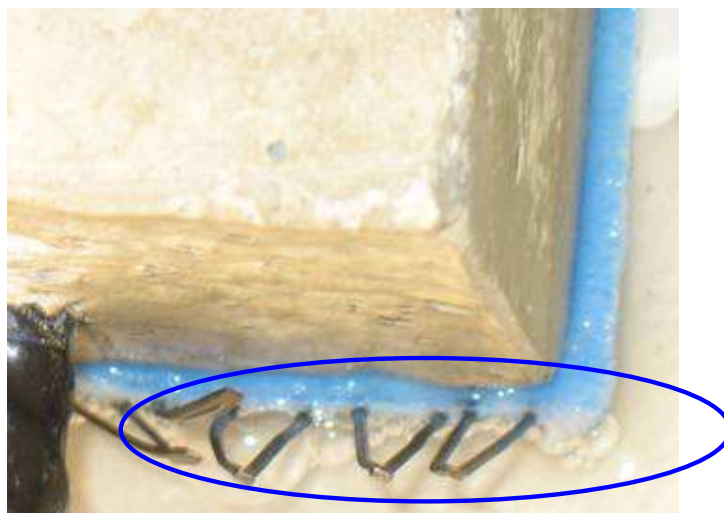


Figura 4.7 Formación de burbujas por la electrólisis del agua.

4.4.4 Evolución del pH en el concreto tratado

Normalmente el indicador químico de fenolftaleína ha sido utilizado para evaluar el cambio de pH (alrededor de 9) del concreto por efecto de la carbonatación. De acuerdo con la literatura, también ha sido empleada la misma metodología para observar la recuperación de la alcalinidad del concreto producto de la realcalinización. No obstante, ya ha sido establecido que el acero de refuerzo puede ser vulnerable a la corrosión aún para valores de pH igual 9. De acuerdo con lo anterior, en el presente estudio se midió el pH del concreto en tres zonas de interés, no obstante los datos de la zona de viraje fueron descartados por presentar

variaciones importantes, además de que sólo se pretende evaluar los efectos a nivel del acero (zona A) y en superficie del concreto (zona C).

Las Figuras 4.8 y 4.9 muestran la evolución del pH en la zona del acero y en la superficie del concreto tratado para las series M3-CPC y M2-CPP, respectivamente.

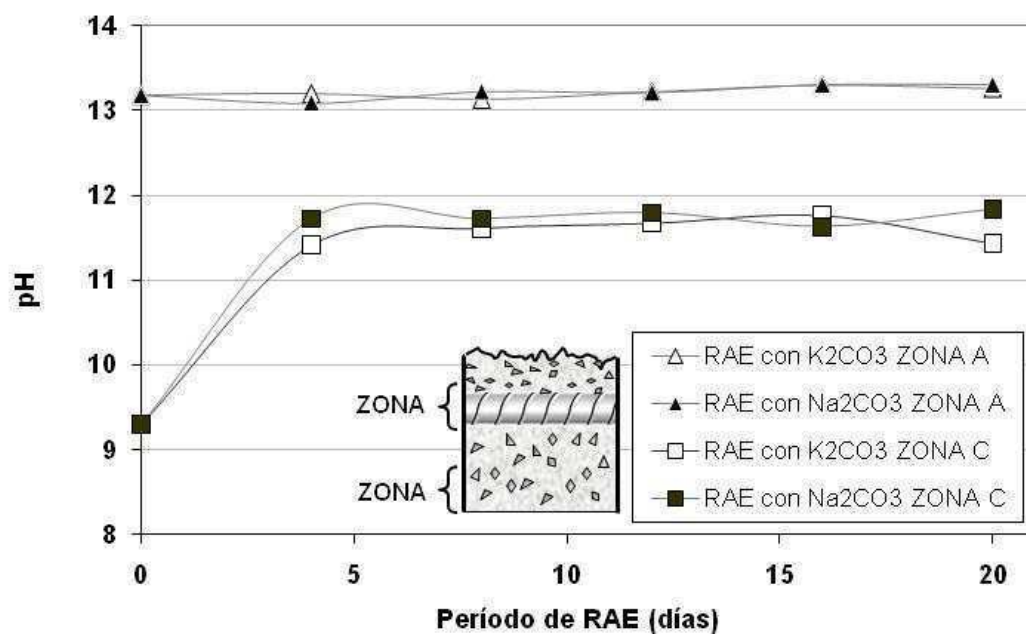


Figura 4.8 Comportamiento del pH del concreto durante la RAE (M3-CPC).

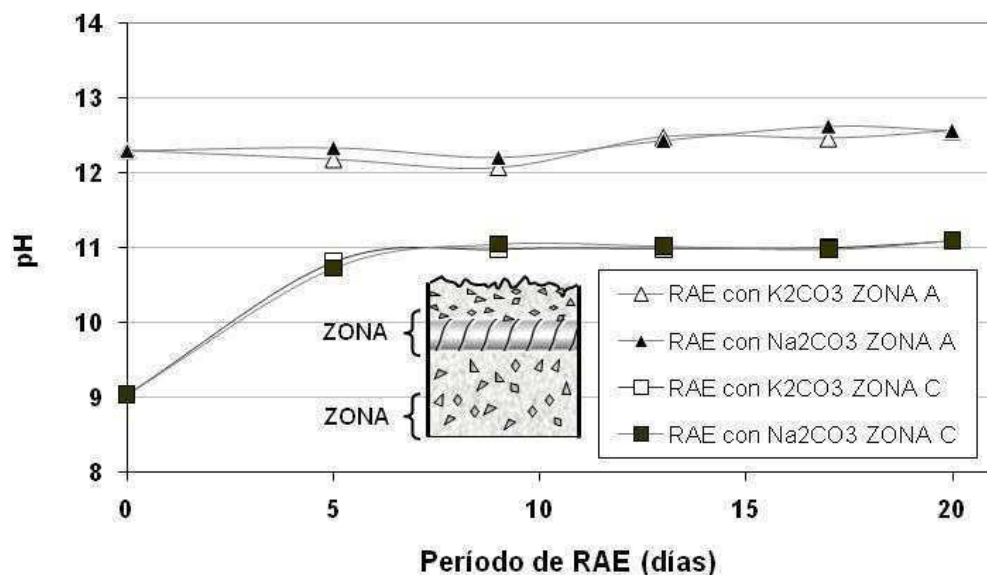


Figura 4.9 Comportamiento del pH del concreto durante la RAE (M2-CPP).

Se observa un comportamiento similar tanto en probetas tratadas con K_2CO_3 y Na_2CO_3 . En la zona A para las probetas M3-CPC se constata que no hay cambios importantes del pH, el cual se mantiene en alrededor de 13.2. Sin embargo, en las probetas M2-CPP se detecta que existe alrededor de un 2% de incremento en el valor de pH en la misma zona.

En lo que respecta a la zona C, para las dos series analizadas, se observa una recuperación importante del pH durante los primeros cinco días. Se destaca que la ganancia más importante del pH en esta zona coincide con la disminución del pH en los anolitos para el mismo período de tiempo. Para el caso de la serie M3-CPC el incremento de pH alcanzó en promedio un valor de 11.74, superior al valor promedio de 10.98 obtenido en la serie M2-CPP.

De acuerdo con las Figuras 4.8 y 4.9, se observa que en términos generales el comportamiento del pH fue similar desde el punto de vista de los anolitos utilizados, no obstante las diferencias se centran más en los tipos de concreto utilizados.

Finalmente, se realizaron cortes frescos sobre las probetas recién realcalinizadas a diferentes tiempos durante el período de aplicación y para ambos tipos de anolitos. La Figura 4.10 muestra las imágenes obtenidas posteriores a la aplicación del indicador de fenolftaleína sobre estos cortes frescos.

De manera general y de acuerdo con la Figura 4.10, se observa el frente de carbonatación parcial y la evolución de la recuperación de la alcalinidad en la matriz de concreto tratada, evidenciado por el cambio de coloración de la fenolftaleína.



Figura 4.10 Cortes frescos en probetas realcalinizadas.

4.4.5 Efecto del campo eléctrico sobre la distribución de Na^+ y K^+

Los análisis de perfiles iónicos del concreto han sido utilizados como un parámetro indicativo de la realcalinización electroquímica. En el presente estudio se llevaron a cabo mediciones de los iones Na^+ y K^+ en tres zonas del recubrimiento: zona del acero (zona A), zona intermedia del recubrimiento (zona B) y la zona superficial del concreto (zona C). A manera de referencia, también se determinaron los contenidos de dichos iones para los dos tipos de cementos empleados (véase Tabla 4.4).

Tabla 4.4 Contenido de K^+ y Na^+ en cementos CPC-30R y CPP-30R (*% pc)

Tipo de cemento	Ion	
	K^+	Na^+
CPC-30R	0.071	0.066
CPP-30R	0.080	0.054

* % por peso de cemento

La Figura 4.11 presenta la evolución del K^+ en probetas M2-CPP durante el período de la RAE. Se observa que en las zonas A y B existe un incremento gradual con una tendencia similar. En tanto que para la zona C se constata que para el primer día de observación (día 5) el contenido es mayor que las otras dos zonas (A y B), posteriormente disminuye con tendencia a igualar el contenido de la zona B.

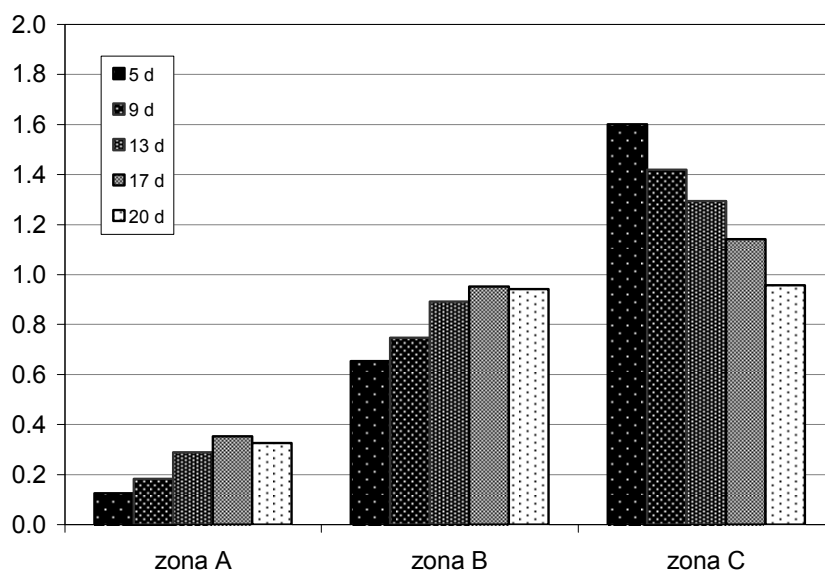


Figura 4.11 Evolución de K^+ en probetas M2-CPP (RAE con K_2CO_3).

En la Figura 4.12 se muestra el comportamiento del Na^+ para probetas M2-CPP, se detecta que las tres zonas (A, B y C) presentan generalmente incrementos con tendencia similar, no obstante la proporción del aumento es menor en relación al K^+ (como fue observado en la Figura 4.11); este efecto podría ser atribuido a la mayor movilidad y conductividad del K^+ . Al final del período de aplicación de la RAE, el contenido de Na^+ tiende a igualarse en las zonas B y C, este efecto es similar al observado en el caso del K^+ .

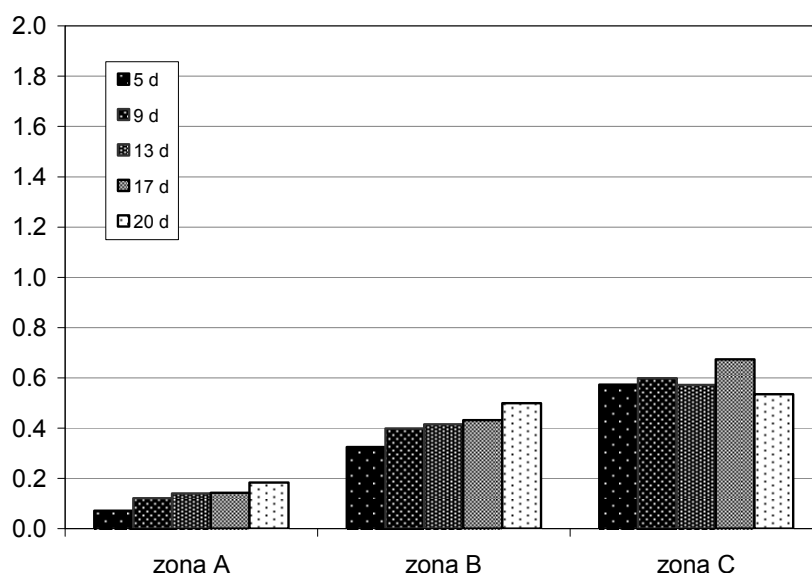


Figura 4.12 Evolución de Na^+ en probetas M2-CPP (RAE con Na_2CO_3).

De manera similar se monitoreó la evolución de K^+ y Na^+ durante la RAE en probetas M3-CPC. La Figura 4.13 muestra los resultados del comportamiento del K^+ , se aprecia que la conducta es parecida a la presentada en probetas M2-CPP, la diferencia radica principalmente en que esta serie presentó valores más bajos. Como había mencionado (Apartado 2.4.4) la medición de contenidos de iones después de la RAE puede verse influenciada por el tipo de concreto y particularmente por el tipo de cemento utilizado. Observando la Figura 4.13, se detectó que al quinto día de aplicación de la RAE para M3-CPC el contenido K^+ en la zona C fue de 1.12 %, en contraste, para el mismo período de tiempo se encontró un valor de 1.60 % para probetas M2-CPP. Al final de la aplicación, la serie M3-CPC disminuye a 0.88 %, mientras que M2-CPP llega a 0.96 %. En relación con las zonas B y C, se aprecia al igual que en M2-CPP un incremento de iones de manera paralela entre ambas regiones.

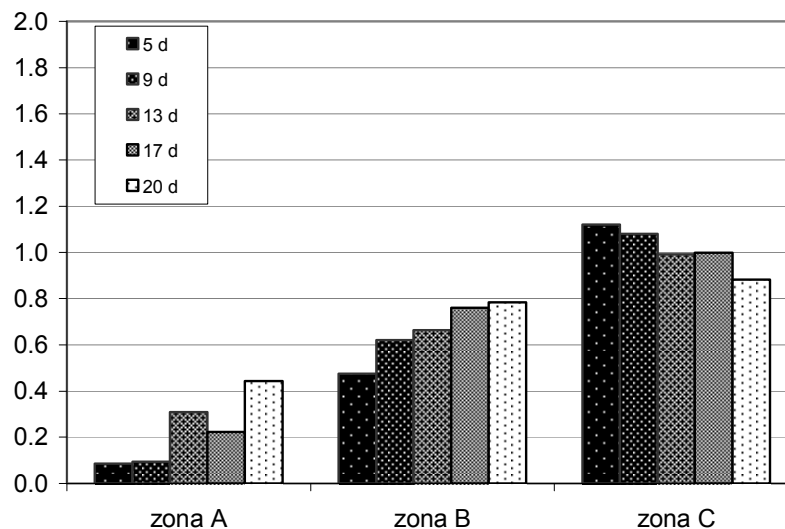


Figura 4.13 Evolución de K^+ en probetas M3-CPC, RAE con K_2CO_3 .

En relación con la evolución del Na^+ para probetas M3-CPC la Figura 4.14 muestra los resultados. En las zonas A y B el contenido al final del período fue de alrededor de 0.51 %, en tanto que para la zona A se alcanzó un valor de 0.15 %. Comparando el comportamiento entre probetas M2-CPP y M3-CPC se observa que la evolución de Na^+ es muy parecida, una vez más las diferencias radican en los valores, de donde puede verse una vez más la influencia del tipo de cemento.

Finalmente, las diferencias de los valores de K^+ y Na^+ entre M2-CPC y M3-CPP durante el período de aplicación de la RAE pueden ser atribuidas a los contenidos iniciales para cada tipo de cemento (véase Tabla 4.4).

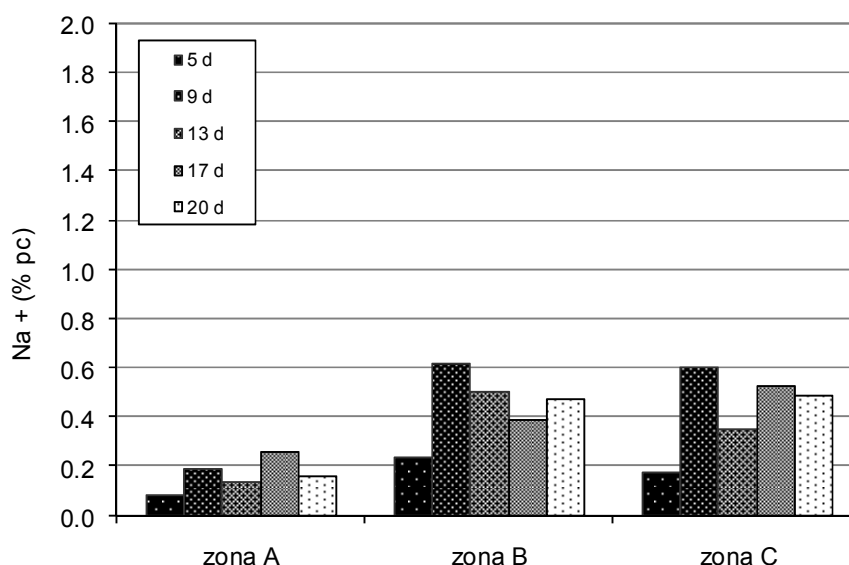


Figura 4.14 Evolución de Na^+ en probetas M3-CPC, RAE con Na_2CO_3 .

4.4.6 Parámetros electroquímicos del sistema acero-concreto

4.4.6.1 Potencial de corrosión

Se ha visto que en las estructuras de concreto reforzado, el concreto simple actúa como un electrolito, de esta forma el acero de refuerzo inmerso en la matriz cementante desarrollará un potencial que dependerá de las características físicas y químicas del concreto, se reconoce además que las condiciones medioambientales de exposición también tienen repercusión sobre el valor de éste parámetro.

Como se recordará, en esta etapa del estudio las probetas de concreto presentaron una carbonatación parcial. En consecuencia, aparentemente el acero de refuerzo tendría poca o nula probabilidad de desarrollar corrosión. No obstante, dado el carácter de prevención con el cual se ha enfocado la aplicación de la RAE, se decidió llevar a cabo un seguimiento del potencial del acero con el fin seguir el comportamiento del sistema por efecto de la aplicación del campo eléctrico. La

valoración del potencial se llevó de acuerdo a los criterios establecidos en la norma ASTM C-876, pero utilizando un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE, por sus siglas del inglés).

Previo a la aplicación de la técnica, se encontró que los potenciales (mV vs SCE) promedio de probetas M2-CPP y M3-CPC fueron de -270 mV vs SCE (-350 mV vs CSE) y -386 mV (-466 mV vs CSE) respectivamente. De acuerdo con los valores anteriores, se detecta que la serie M2-CPP se encuentra en la zona incierta, a diferencia de las probetas M3-CPC que arrojan un 90% de que haya corrosión, en éstas últimas se pudo corroborar la presencia de óxidos en la zona cercana a la parte superior de la probeta (donde la varilla emerge), este efecto puede ser explicado en términos de que el frente de carbonatación en esa zona haya despasivado al acero.

De acuerdo con Elsener, B. et al. (1997), el desarrollo de un potencial homogéneo después del tratamiento es un indicativo de que se ha alcanzado la despolarización del acero. En función de lo anterior y después de finalizar los periodos de RAE (5, 9, 13, 17 y 20 días) el potencial de electrodo fue monitoreado con el objetivo de seguir la estabilización de este parámetro, durante los primeros 30 días las probetas fueron monitoreadas en la condición de saturación del propio electrolito utilizado durante la RAE, posteriormente las mediciones se realizaron después de saturar las probetas durante 24 horas en agua, la configuración de medición fue a tres electrodos como se muestra en la Figura 3.8 de la Sección 3.6.2.4. De acuerdo con las Figuras 4.15 y 4.16, se detecta que la despolarización en probetas M2-CPP tardó 20 días, mientras que en M3-CPC se percibe que aproximadamente al tercer mes parece estabilizarse el potencial. También se observó que en probetas M2-CPP el tiempo de RAE repercute en el período de despolarización. La diferencia observada entre las dos series de probetas, podría estar asociado con el tiempo que permanecieron en contacto con el anolito, es decir con el grado de saturación alcanzado en el tiempo que podría causar una polarización debida a la ausencia de oxígeno en la interface acero concreto en las probetas M3-CPC. Asimismo, se encontró que las probetas realcalinizadas con Na_2CO_3 recuperan con mayor rapidez su potencial de reposo.

Independientemente del período utilizado para la RAE, se revela que en general los potenciales para cada serie de probetas tienden a un mismo valor. En el caso de M2-CPP el potencial final promedio fue de -190 mV, mientras que para M3-CPC de -390 mV. De acuerdo los anteriores resultados, se manifiesta una disminución del E_{corr} para M2-CPP, no obstante M3-CPC parece mantener el mismo nivel de potencial que se presentó desde antes de aplicar la realcalinización.

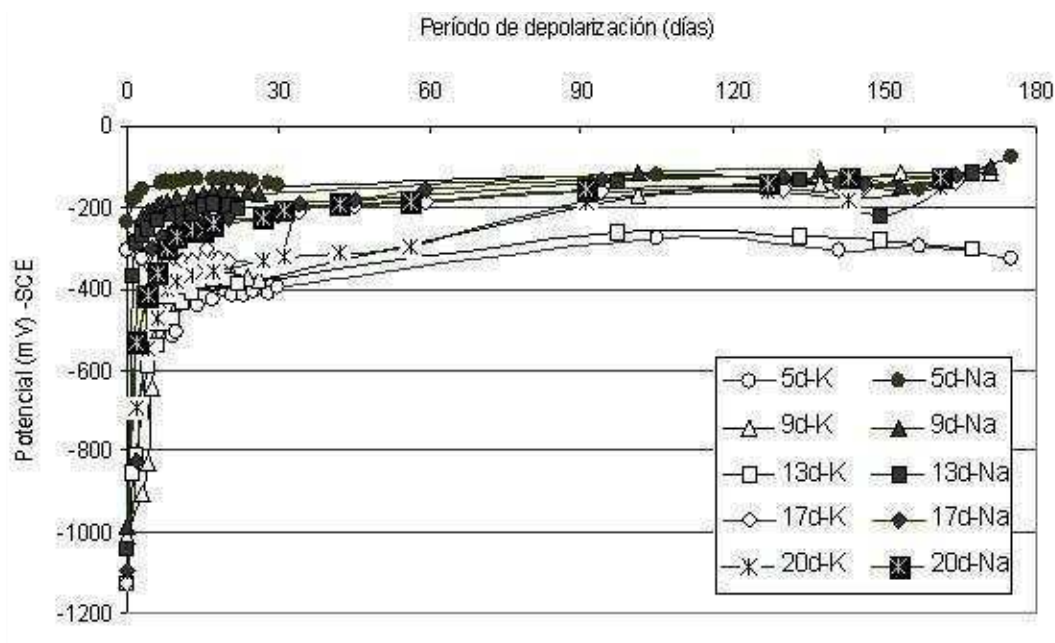


Figura 4.15 Evolución del potencial del acero en la etapa postratamiento (M2-CPP).

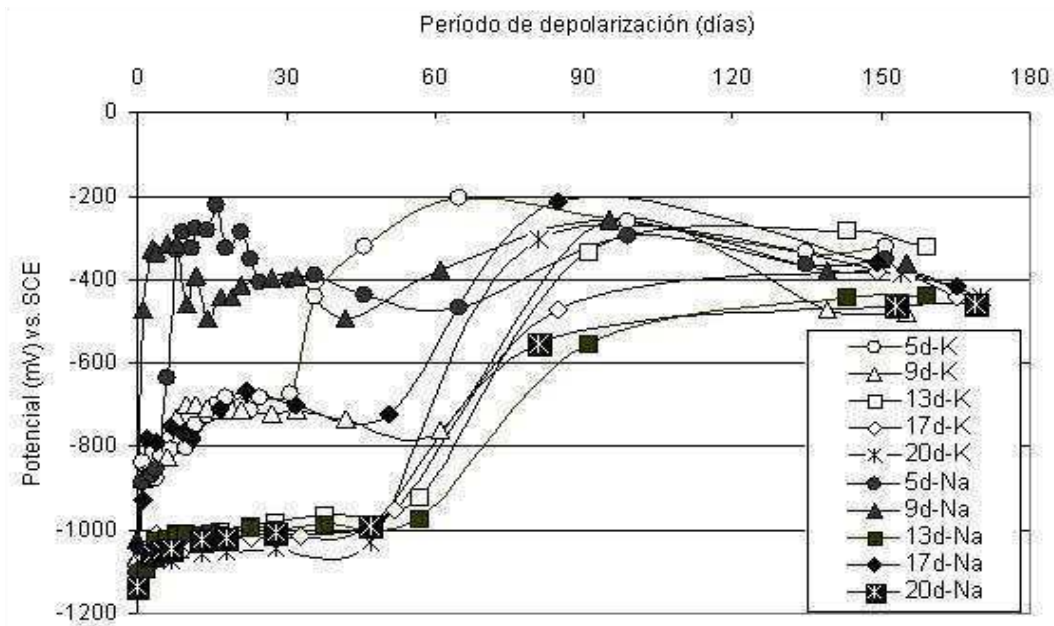


Figura 4.16 Evolución del potencial del acero en la etapa postratamiento (M3-CPC).

4.4.6.2 Velocidad de corrosión

La medición del potencial de corrosión ha sido el procedimiento de rutina más utilizado para inspeccionar las estructuras de concreto reforzado (Elsener, B., et al. 1990; Broomfield, J.P. et al. 1990; Elsener, B., et al. 1993), no obstante este parámetro no debe ser considerado como un criterio definitivo para dictaminar el estado que guarda el acero de refuerzo. La razón es que el potencial es afectado por diversos factores, dentro de los cuales destaca la polarización influenciada por la limitada difusión del oxígeno (Elsener, B., et al. 1992; Arup, H. 1983), también la porosidad (Browne, R. D., et al. 1983) y la presencia de estratos altamente resistivos. En este orden de ideas, es muy recomendable que las mediciones de potencial de corrosión vayan acompañadas de otros métodos de monitoreo (Videm, K. 1998) tal como la velocidad de corrosión.

Las Figuras 4.17 y 4.18 muestran el comportamiento de la velocidad de corrosión instantánea; en ambos tipos de concretos se hace evidente el efecto de la polarización

después de cada período de tiempo en la RAE. Se destaca que en probetas M2-CPP, después de 25 días aproximadamente fue posible realizar mediciones del i_{corr} , en contraste, para la serie M3-CPC fue necesario esperar alrededor de tres meses para monitorear la velocidad de corrosión. Observando ambas gráficas (Figura 4.16 y 4.17), se detecta que después de cinco meses de seguimiento las probetas M2-CPP y M3-CPC tienen una velocidad de corrosión promedio de $0.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivamente. Normalmente en la literatura, estos valores de i_{corr} suponen despasivación del acero, no obstante durante el tratamiento el pH del concreto en las inmediaciones del acero se mantiene con suficientemente alcalinidad, en este sentido los criterios convencionales de i_{corr} podrían no ser adecuados para tomarlos como indicativos del proceso de realcalinización.

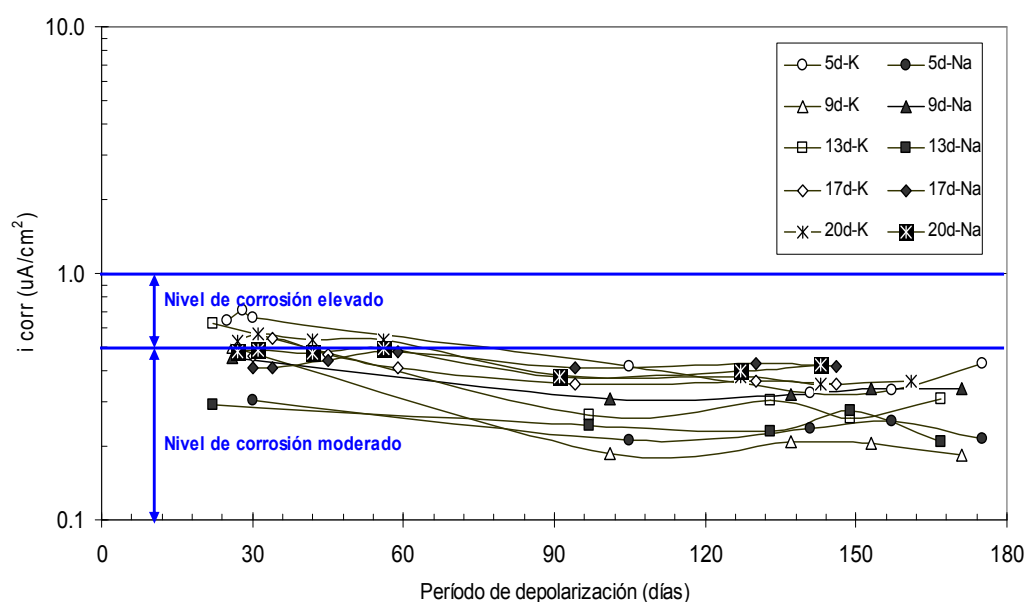


Figura 4.17. Evolución de la i_{corr} después de la RAE (M2-CPP).

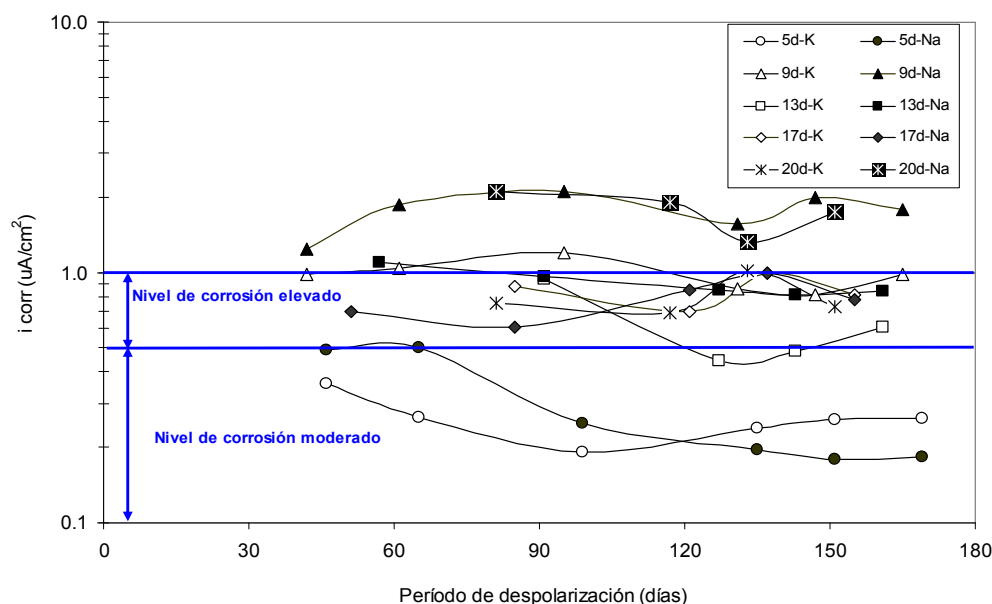


Figura 4.18 Evolución de la i_{corr} después de la RAE (M3-CPC).

4.4.6.3 Resistividad eléctrica del concreto

Los criterios de resistividad y su relación con el riesgo de corrosión ya han sido establecidos en el Apartado 1.4.3. La resistividad promedio en probetas M2-CPP antes de la REA fue de $25 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$, y para M3-CPC de $8 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$, de donde se aprecia una importante diferencia de la resistividad entre ambos tipos de concretos, esto ya había sido reportado en otros estudios sobre la tendencia de una mayor resistividad en concretos elaborados con cemento puzolánico. Los resultados sobre el seguimiento del postratamiento (para diferentes períodos) se muestran en las Figuras 4.19 y 4.20; después de finalizar el período de despolarización las probetas M2-CPP presentan un rango de resistividad entre 5 y $38 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$, mientras que M3-CPC de 2 a $4.8 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$. Además se detecta cierta influencia del tipo electrolito utilizado, las probetas realcalinizadas con Na_2CO_3 tienden a presentar mayor resistividad en relación con aquellas tratadas con K_2CO_3 . Este efecto puede ser asociado a la relativa menor conductividad que presenta el Na^+ .

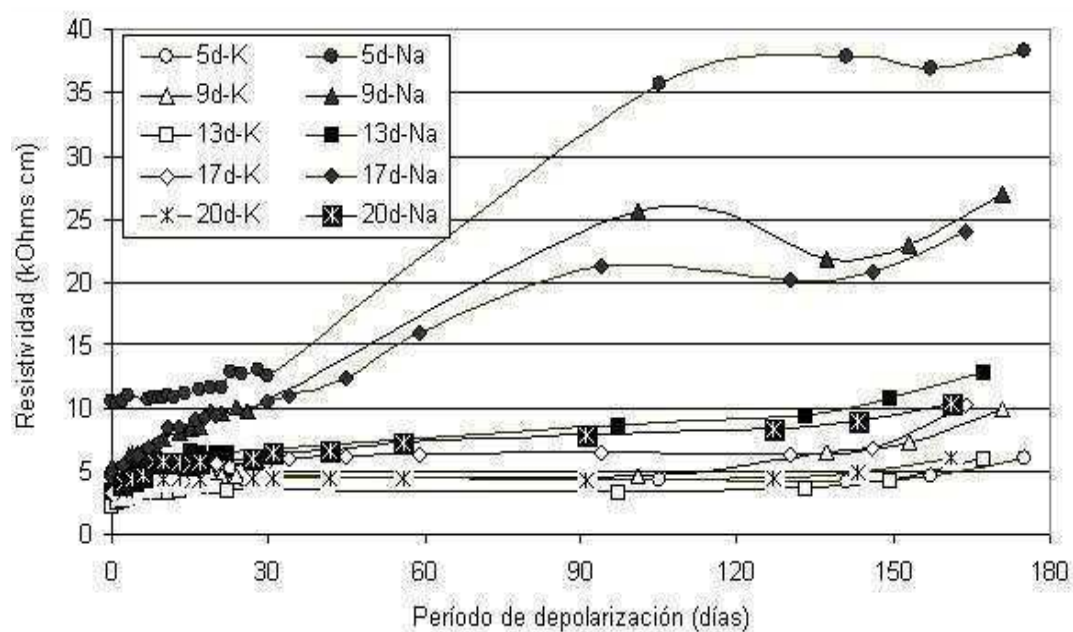


Figura 4.19 Evolución de la resistividad en la etapa de postratamiento (M2-CPP).

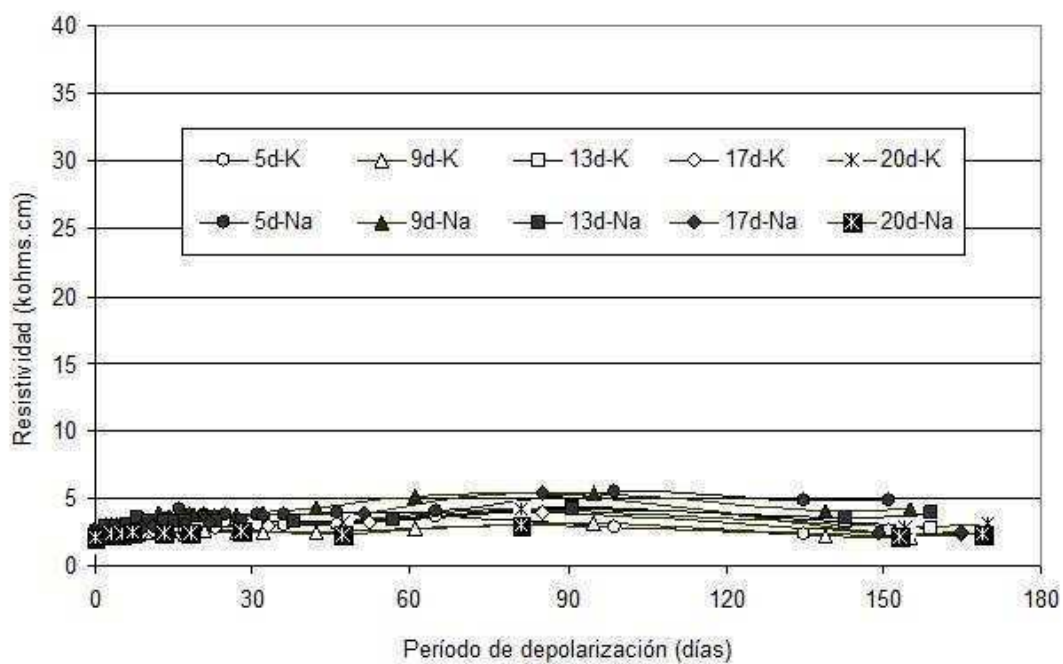


Figura 4.20 Evolución de la resistividad en la etapa postratamiento (M3-CPC).

4.4.6.4 Contenido de álcalis equivalente ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$)

En el Apartado 2.5 correspondiente al Capítulo 2, se describió la importancia del contenido de álcalis del cemento y el concreto. Cuando se trata de tratamientos con técnicas electroquímicas de intervención en estructuras de concreto reforzado, se debe tener especial cuidado de verificar previamente el riesgo de la reacción álcali-agregado (RAS). El óxido de sodio equivalente ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = \text{Na}_2\text{O} + 0.658 * \text{K}_2\text{O}$) es utilizado por convención para indicar el contenido de álcalis del cemento Portland, este parámetro es normalmente limitado a valores inferiores a 0.6% (ASTM C150-02, 2003) como una forma de mitigar la RAS. Si bien algunos autores (Stievenard G.D. 1987; Prince, W., Perami R. 1993), recomiendan límites inferiores. Las recomendaciones más actuales sugieren que el control del contenido en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ del concreto sea igual a la suma del contenido en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ de sus constituyentes, con el límite de 3 kg/m^3 , excepto para estructuras vulnerables cuyo valor es aún menor.

En el presente estudio se calcularon los contenidos de álcalis libres en términos de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$. Las Figuras 4.21 y 4.22 presentan los valores correspondientes a las probetas M2-CPP, mientras que las figuras 4.23 y 4.24 muestran los datos obtenidos en probetas M3-CPC; cabe destacar que para todas las series se calculó en tres zonas (Zona A-cerca la cero, Zona B-parte intermedia y Zona C-cerca de la superficie) del recubrimiento de concreto.

Se encontró que para probetas M2-CPP el valor antes de la RAE fue de 3.09 kg/m^3 en tanto que para probetas M3-CPC fue de 3.31 kg/m^3 ; se destaca que para los dos tipos de concreto se encuentran al límite del valor establecido. Por otro lado, después de RAE se encontró que en general todos los tipos de probetas presentaban valores muy por encima del límite recomendado. Esto era de esperarse puesto que la naturaleza misma de los concretos presuponía valores por encima de los obtenidos antes de la aplicación de la técnica.

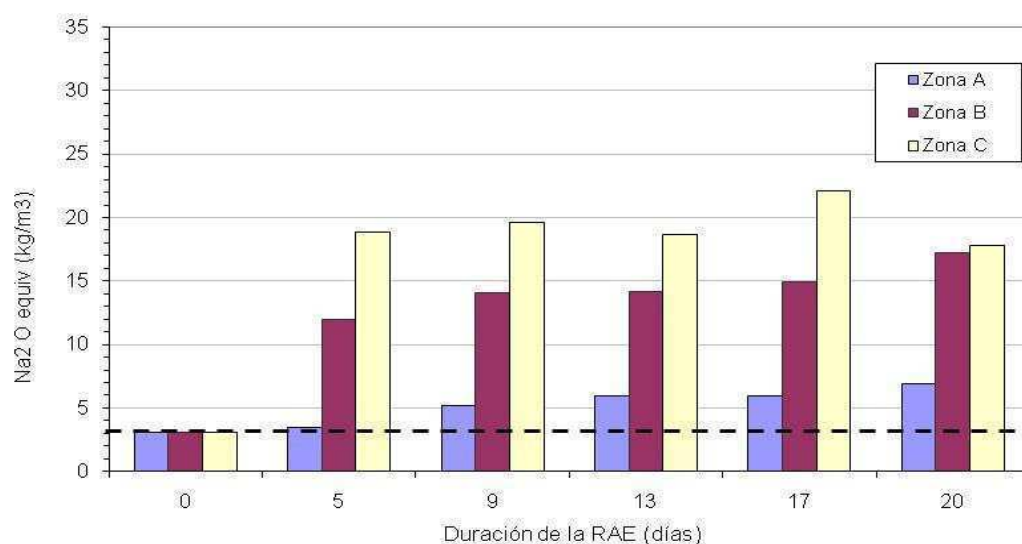


Figura 4.21 Evolución de álcalis en la zona del recubrimiento (M2-CPP-RAE con Na₂CO₃).

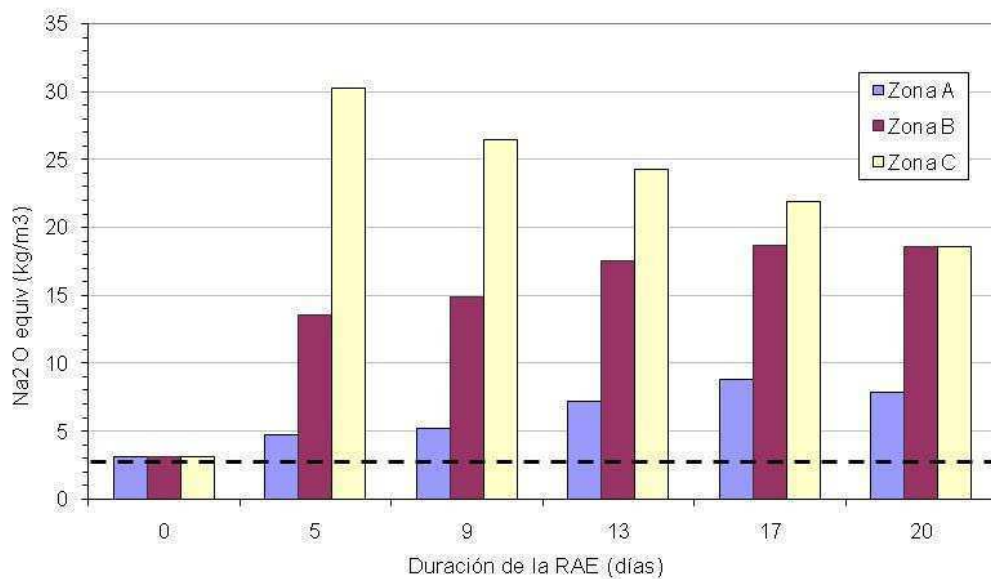


Figura 4.22 Evolución de álcalis en la zona del recubrimiento (M2-CPP-RAE con K₂CO₃).

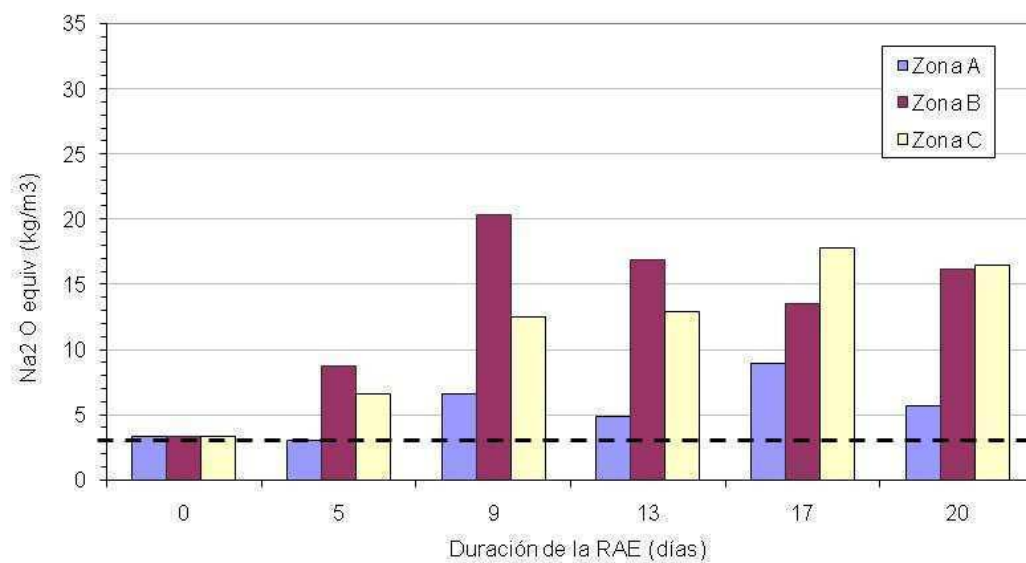


Figura 4.23 Evolución de álcalis en la zona del recubrimiento (M3-CPC-RAE con Na₂CO₃).

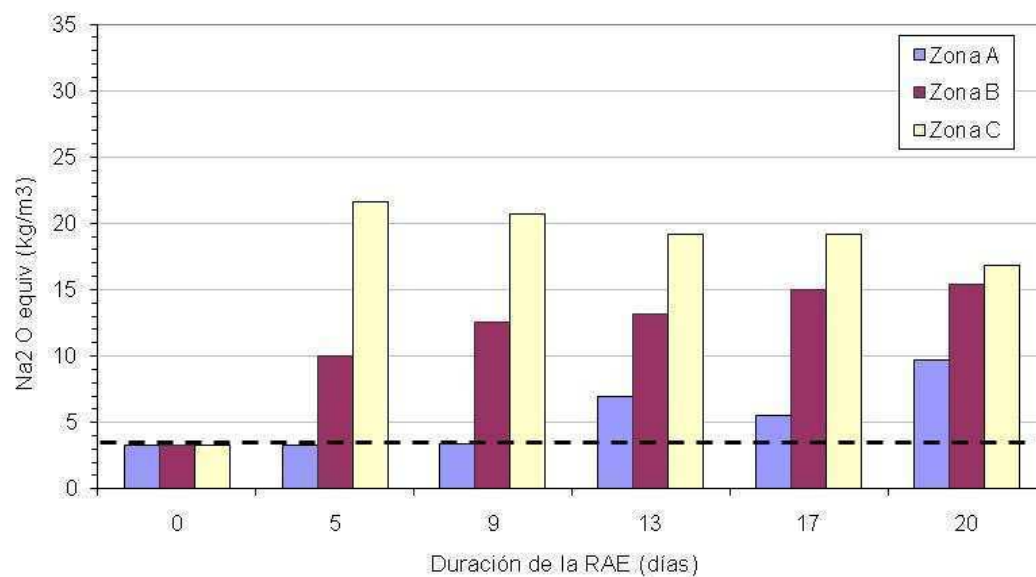


Figura 4.24 Evolución de álcalis en la zona del recubrimiento (M3-CPC-RAE con K₂CO₃).

4.5 REALCALINIZACIÓN DEL CONCRETO TOTALMENTE CARBONATADO

4.5.1 Comportamiento de parámetros eléctricos

Durante la RAE de probetas parcialmente carbonatadas se detectó que el tipo de concreto y anolito tienen influencia en el valor de la D.D.P entre la malla de titanio y el acero de refuerzo. En esta segunda etapa del estudio se analizó el efecto del recubrimiento así como la carbonatación total sobre la evolución de la D.D.P. Las Figuras 4.25 y 4.26 muestran la evolución de la D.D.P de las series M4-CPC-G1 y M4-CPC-G2 durante la RAE.

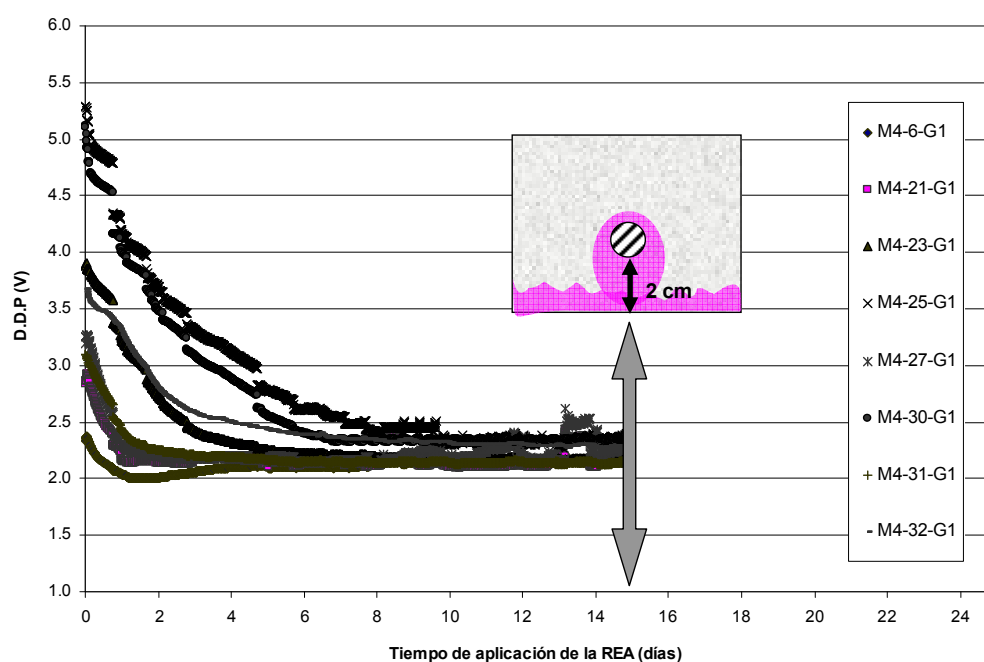


Figura 4.25 Comportamiento de la D.D.P durante la RAE de probetas M4- CPC-G1.

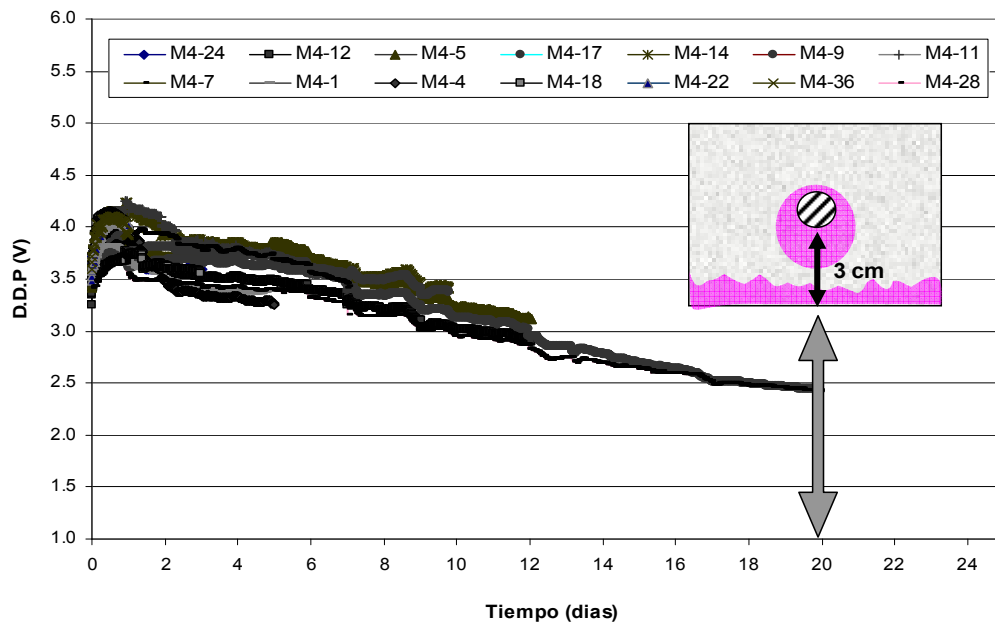


Figura 4.26 Comportamiento de la D.D.P. durante la RAE de probetas M4-CPC-G2.

Se observa que, las probetas de 2 cm de recubrimiento, tienden a un valor promedio de 2.3 V, después de 9 días de la aplicación del campo eléctrico, en tanto que las probetas con 3 cm de recubrimiento se detecta que al final de la aplicación (20 días) se alcanza un voltaje de alrededor de 2.4 V, sin embargo de acuerdo con la tendencia de la curva se percibe que es posible que pueda disminuir aún más. En términos generales, se detecta que ambos grupos de probetas (G1 y G2) tienden a un mismo valor de D.D.P. De esta forma, se constata que el espesor de recubrimiento repercute en el tiempo en el cual se alcanza un valor estable de la D.D.P. entre la región anódica y catódica.

Es de notar que, al inicio de la RAE, la serie G1 presenta una mayor dispersión de valores en la D.D.P., en tanto el grupo G2 comienza con valores más uniformes. Este efecto puede atribuirse a que las primeras se mantuvieron en condiciones de laboratorio (24° C y 65% de H.R.), a diferencia de probetas G2 las cuales fueron saturadas durante 12 horas, previo al inicio de la RAE. Evidentemente los niveles de

voltaje aplicados entre la malla de titanio y la varilla demuestran que la serie G1 presentaba una mayor resistividad.

La importancia de la D.D.P entre el ánodo (malla de titanio) y el cátodo (acero de refuerzo) radica en el hecho de que ésta es la fuerza impulsora encargada del movimiento de iones a través del recubrimiento de concreto. En el caso de la RAE, los iones OH^- producidos en la superficie del acero migran hacia la región anódica, en tanto que los iones de Na^+ y K^+ lo hacen en sentido contrario.

Se ha demostrado que la resistividad eléctrica del concreto es directamente influenciada por el grado de humectación y la concentración de iones en la red de poros (Andrade, C., et al. 2000; López, W. and González, J. 1993; Laurens, S. 2000). En este sentido, se corrobora que al inicio de la RAE el valor de la D.D.P se ve fuertemente influenciado por el grado de humectación de la probeta. Posteriormente el comportamiento de dicho parámetro parece estar influenciado por la evolución del frente alcalino (producción de OH^-) que avanza del acero hacia la superficie. Al aplicar el indicador de fenolftaleína en probetas M4-CPC-G1 (2 cm. de recubrimiento) se observó que al final del período de la RAE el perfil alcalino llegó hasta la superficie del concreto uniéndose con el frente producido por la absorción de la solución anolítica (ver Figura 4.27). En tanto, para la probetas M4-CPC-G2 (3 cm de recubrimiento) el frente alcalino producido en la superficie de la varilla (ver Figura 4.28) no fue suficiente para unirse con la alcalinidad producto de la absorción del Na_2CO_3 .

La estabilización de la D.D.P en probetas M4-CPC-G1 puede estar asociada al establecimiento de un régimen permanente del flujo de corriente, donde los iones OH^- se convierten en los principales portadores de las cargas. En relación con la serie M4-CPC-G2, se detecta que la producción y distribución de iones OH^- en el recubrimiento de concreto (3 cm) no es suficiente para alcanzar el régimen permanente, no obstante, se observa que al final del período de la RAE la evolución de la curva muestra una tendencia a la estabilización, esto puede ser corroborado en la Figura 4.28.



Figura 4.27 Frente alcalino obtenido en probetas M4-CPC-G1 (15 días de RAE).

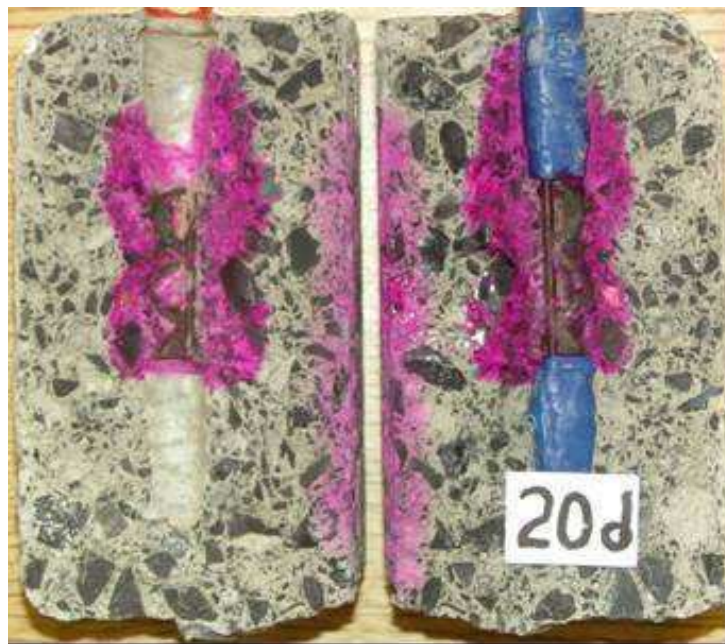


Figura 4.28 Frente alcalino obtenido en probetas M4-CPC-G2 (20 de RAE).

Las Figuras 4.29 y 4.30 muestran el seguimiento de la D.D.P y el potencial del acero respectivamente en condiciones de circuito cerrado, para la serie M4-CPC-G1. De igual forma para M4-CPC-G2 las Figuras 4.31 y 4.32 muestran la evolución de los mismos parámetros.

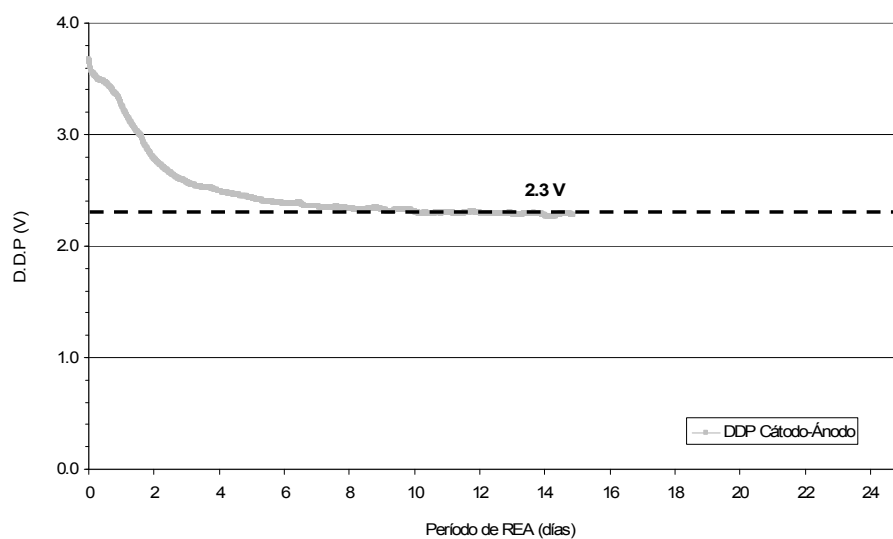


Figura 4.29 Evolución de la D.D.P en probetas M4-CPC-G1 (recubrimiento 2 cm).

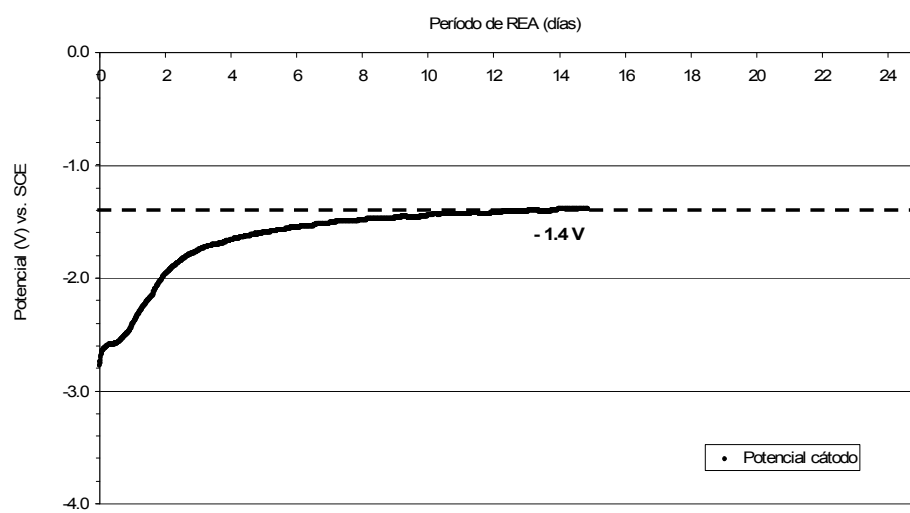


Figura 4.30 Evolución del Potencial del acero en probetas M4-CPC-G1 (recubrimiento 2 cm).

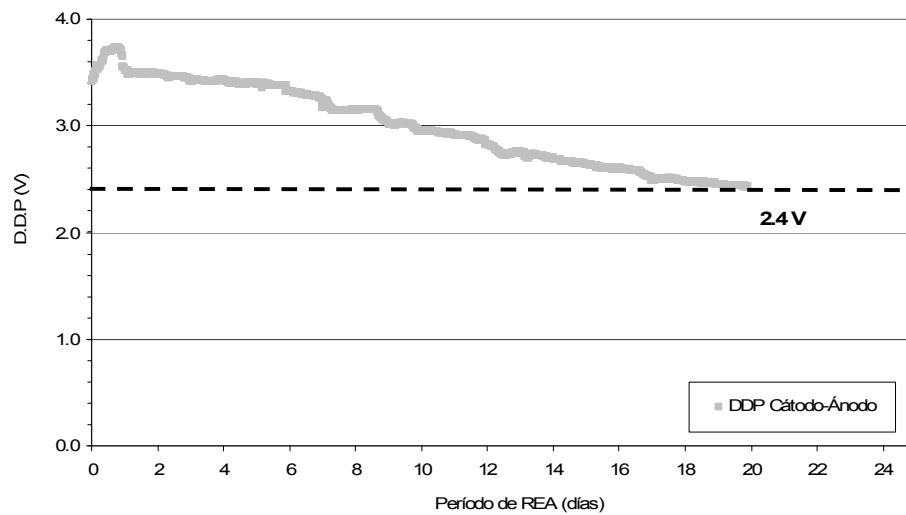


Figura 4.31. Evolución de la D.D.P en probetas M4-CPC-G2 (recubrimiento 3 cm).

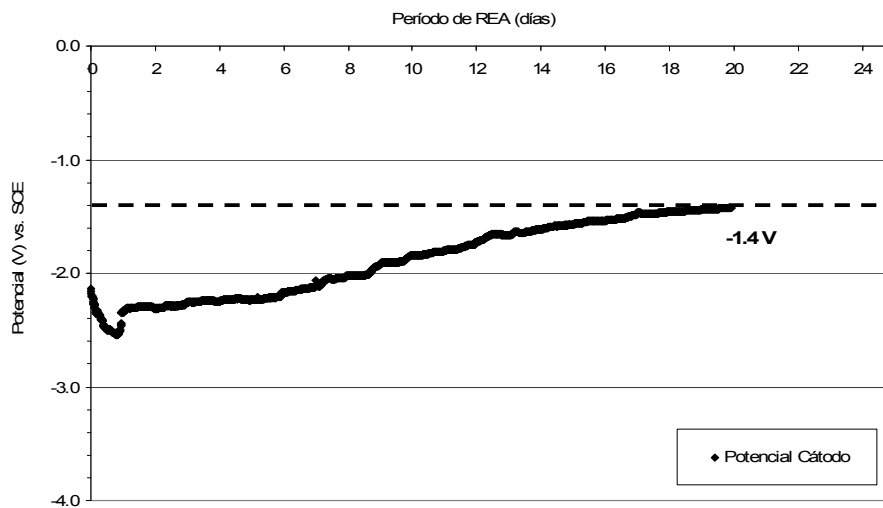


Figura 4.32. Evolución del potencial del acero en probetas M4-CPC-G2 (recubrimiento 3 cm).

En ambas figuras se detecta un comportamiento simétrico entre los dos parámetros eléctricos. Para probetas M4-CPC-G1 en el mismo período de tiempo el valor de potencial del acero se estabiliza en -1.4 V, en tanto que la D.D.P se fija a 2.3 V. Para el caso de probetas M4-CPC-G2 el valor del potencial tiende a -1.4 V mientras que la D.D.P parece estabilizarse en 2.4 V.

De acuerdo con los resultados de las Figuras 4.29 y 4.31, es posible establecer que la D.D.P es influenciada únicamente por la evolución de la resistividad puesto que la densidad de corriente se mantuvo fija durante la RAE, incluso cabe señalar que los potenciómetros fueron solamente ajustados durante los primeros tres días de aplicación, después se observaron condiciones estables al monitorear el voltaje en las terminales de la resistencia de 1 Ohm. Asimismo la forma de las gráficas (potencial de acero y D.D.P) evidencia que los cambios más importantes de potencial se suceden en la región más cercana al acero de refuerzo, esto podría ser corroborado calculando los potenciales teóricos de acuerdo con la ecuación de Rodenberg como lo hizo Fajardo, G., Ph. D. (2004). De esta etapa experimental se desprende que la evolución del potencial del acero (en condición de circuito cerrado) y la D.D.P pueden aportar información en relación con el avance de la alcalinidad en el recubrimiento de concreto producida por la producción de iones hidroxilo.

La Figura 4.33 muestra el comportamiento del potencial de electrodo (serie M4-CPC-G2) en condiciones de circuito cerrado y abierto, este último se midió inmediatamente después de interrumpir el flujo de corriente eléctrica.

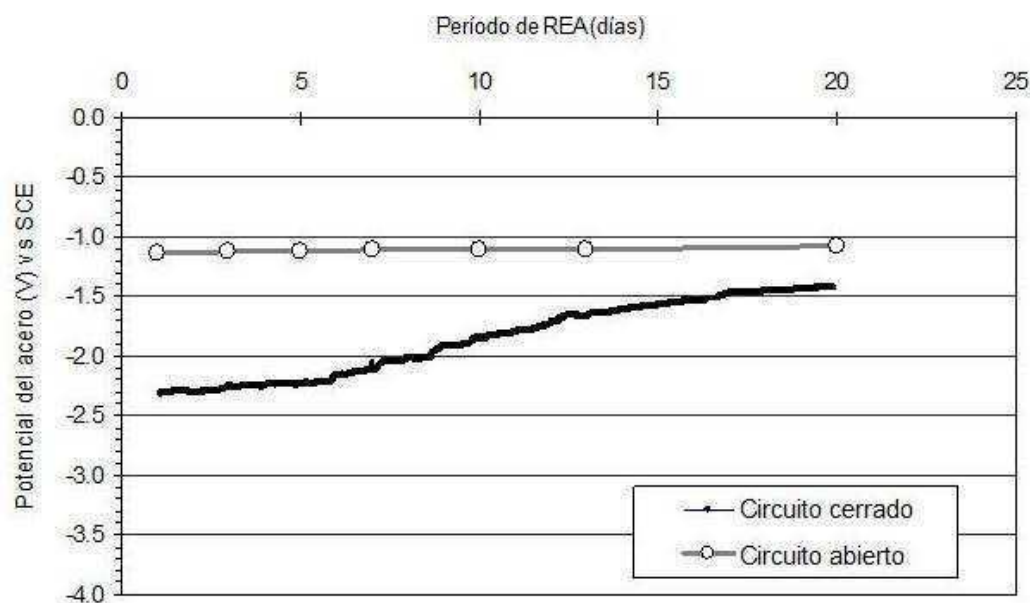


Figura 4.33 Potencial de electrodo en probetas M4-CPC-G2 (recubrimiento 3 cm).

Se encontró que durante el período de realcalinización el valor del potencial del acero (vs. SCE) se mantuvo en alrededor de -1.1 V, este parámetro en una aplicación de protección catódica es un indicativo importante porque muestra el grado de polarización del acero, no obstante en nuestro caso este valor corresponde a una polarización remanente. En relación con la D.D.P se observa que al primer día fue de -2.3 V y al final de la aplicación llegó a -1.4 V. De acuerdo con estos resultados, se demuestra que la caída de potencial puede ser asociado con una aplicación efectiva del campo eléctrico.

Finalmente, para evaluar el comportamiento del potencial del acero (a circuito cerrado) en función de la densidad de corriente, un grupo de probetas F1-II/B-LL fueron regularmente monitoreadas. De acuerdo con la Figura 34 se encontró que los potenciales durante los primeros días de aplicación fueron de -1.39 V para 2 A/m^2 , -1.35 V para 1.5 A/m^2 y -1.29 V para 1.0 A/m^2 , posteriormente al final del período los valores se establecieron en un valor promedio de -1.27. Se detecta además que las probetas RAE con 2 A/m^2 presentan siempre los valores más negativos de potencial, en ese orden le sigue la serie de 1.5 A/m^2 y finalmente la de 1.0 A/m^2 , evidenciando cierta correspondencia con los niveles de voltajes aplicados.

Paralelamente se monitoreó el potencial inmediatamente después de la desconexión del circuito para probetas F1-II/B-LL, en promedio el valor se mantuvo en -1.05 V. Se destaca que al igual que probetas M4-CPC-G2 (2 cm de recubrimiento) en la serie F1-II/B-LL el potencial tiende a estabilizarse alrededor del décimo día de aplicación, coincidiendo aún más con probetas realcalinizadas a 1 A/m^2 .

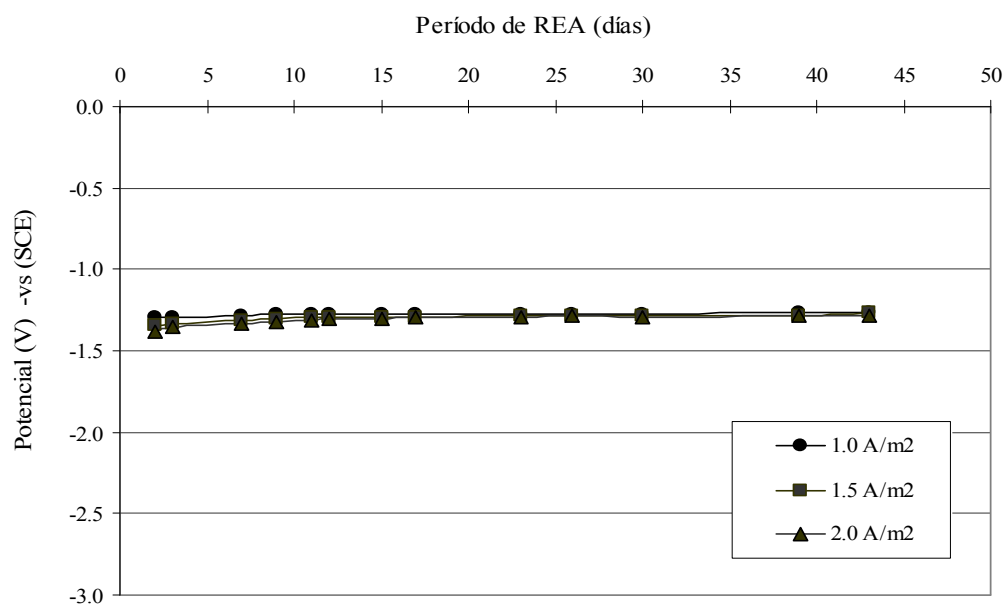


Figura 4.34 Comportamiento del potencial del acero (a circuito cerrado) probetas F1-II/B-LL.

Para verificar los frentes alcalinos producidos por la RAE, se realizaron cortes frescos en probetas y se aplicó el indicador de fenolftaleína. En la Figura 4.35 se presenta la imagen de una probeta después de 8 días RAE.



Figura 4.35 Corte fresco de probeta F1-II/B-LL con 8 días de realcalinización a 1 A/m².

Se constata que la zona de recubrimiento paralela al frente de RAE presentó totalmente la coloración violeta del indicador. Es de resaltar que, de igual forma, el cambio de coloración evidencia la recuperación del pH en la zona opuesta y en la región perpendicular a la superficie de aplicación.

4.5.2 Efecto de la densidad de corriente sobre la disminución del pH en el anolito

Durante la RAE de la serie F1-II/B-LL se monitoreó la evolución del pH en el anolito de Na_2CO_3 . La Figura 4.36 muestra el comportamiento del pH en los anolitos para los tres grupos que fueron realcalinizados con densidades de corriente de 1 A/m^2 , 1.5 A/m^2 y 2.0 A/m^2 . Se incluye igualmente, para efectos comparativos el pH del anolito de un grupo de probetas sin aplicación del campo eléctrico (indicada como 0 A/m^2). El pH de la solución anolítica antes de ser introducida en las celdas fue de 11.75.

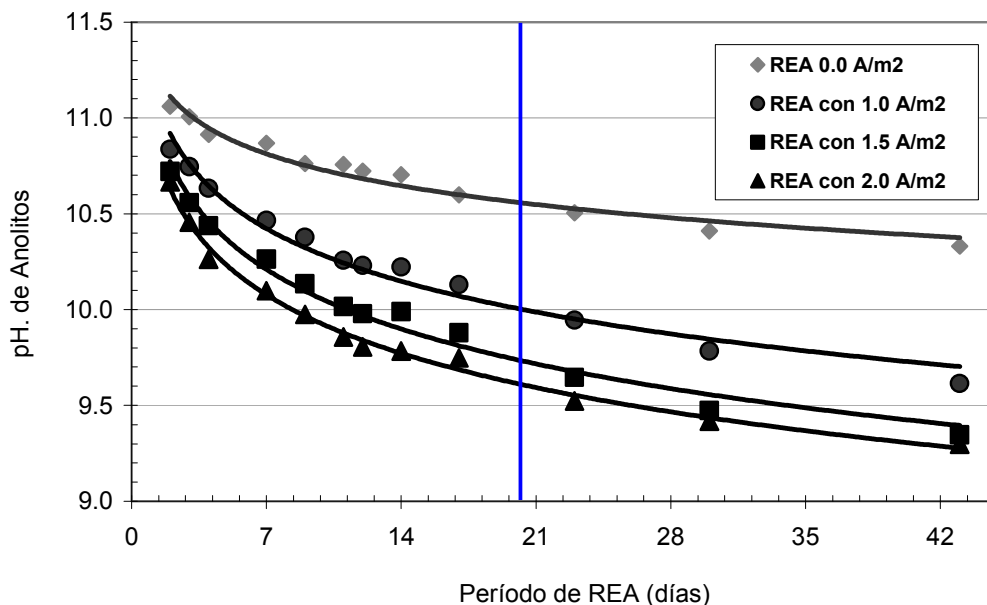


Figura 4.36 Afectación de la densidad de corriente sobre el pH del anolito.

Considerando un período de 20 días de RAE (Figura 4.36, marcado en línea en azul), se observa que el pH del anolito (Na_2CO_3) en probetas sin campo eléctrico alcanzó un valor de 10.6. Comparando con probetas parcialmente carbonatadas (M2-CPP y M3-CPC) para el mismo período de tiempo se destaca que es aproximadamente el mismo valor (10.5). En tanto, realcalinizando a 1 A/m^2 se tiene un pH de 10.0, para 1.5 A/m^2 fue de 9.7 y finalmente para 2.0 A/m^2 de 9.6; como se esperaba la tendencia en el aumento de densidad de corriente acelera la reacción de oxidación del agua en la solución traduciéndose esto en una pérdida de pH. A pesar de lo anterior, se observa que al final del período (43 días) los anolitos se mantuvieron por arriba de 9. Por otro lado, independientemente del flujo de corriente se observa que las trayectorias en la disminución del pH en todos los casos son casi paralelas.

De la Figura 4.36 se desprende también que durante los primeros 8 días de RAE la disminución del pH en las soluciones es más pronunciada. De acuerdo con Lamon, J. F y Pieler J. H. (2006), cuando existe una diferencia de concentraciones importante entre dos medios distintos existe una tendencia a igualarse ambas soluciones, luego, conforme se van igualando las concentraciones entonces el mecanismo que domina el intercambio es la difusión. De esta forma podría explicarse que durante los primeros días de RAE existe una fuerte tendencia a igualar las concentraciones entre la solución de poro del concreto y el anolito.

4.5.3 Efecto de la densidad de corriente y período de RAE sobre la porosidad abierta

La Figura 4.37 muestra el comportamiento de la porosidad abierta por efecto de la densidad de corriente y el tiempo de aplicación en la RAE de probetas F1-II/B-LL. De manera general, no se observa un efecto importante del período de aplicación y densidad de corriente sobre la porosidad abierta del concreto. A este respecto Yeih, W. y Chang, J. (2005), mencionan que la realcalinización del concreto puede

producir la condensación de la estructura de poro debido a la formación de NaHCO_3 proveniente de la reacción del Na_2CO_3 con el CO_2 y agua. En contraste, un aumento substancial en la densidad de corriente induce un incremento de la temperatura (Betancourt, J. and Hooton, R.D. 2004) en la solución y el concreto, provocando la disolución de compuestos químicos en la red de poros y por tanto puede aumentar la porosidad.

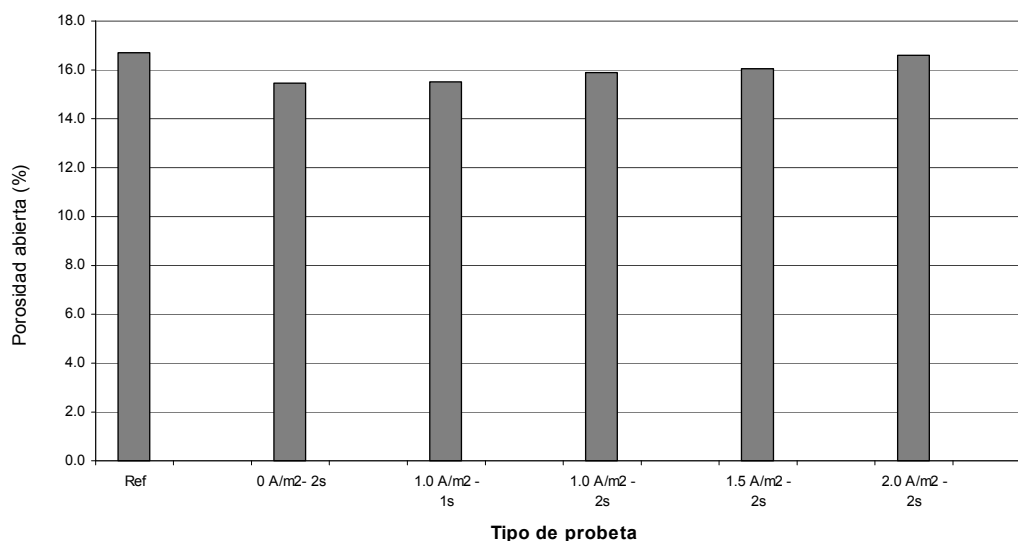


Figura 4.37 Evolución de la Porosidad Abierta.

(Ref = Referencia; 1s = Una semana; 2s = Dos semanas)

4.5.4 Evolución de pH en el concreto y anolito

Con el objetivo de evaluar la influencia de la carbonatación total sobre la ganancia y pérdida de alcalinidad, respectivamente, en esta etapa también se llevó a cabo un seguimiento del pH del concreto el cual se comparó con la evolución del pH del anolito. Cabe destacar que para observar con mayor detalle el comportamiento del pH en el recubrimiento de concreto, fueron consideradas cuatro regiones. En la Figura 4.38 se presentan los resultados de esta fase experimental en probetas M4-CPC-G2.

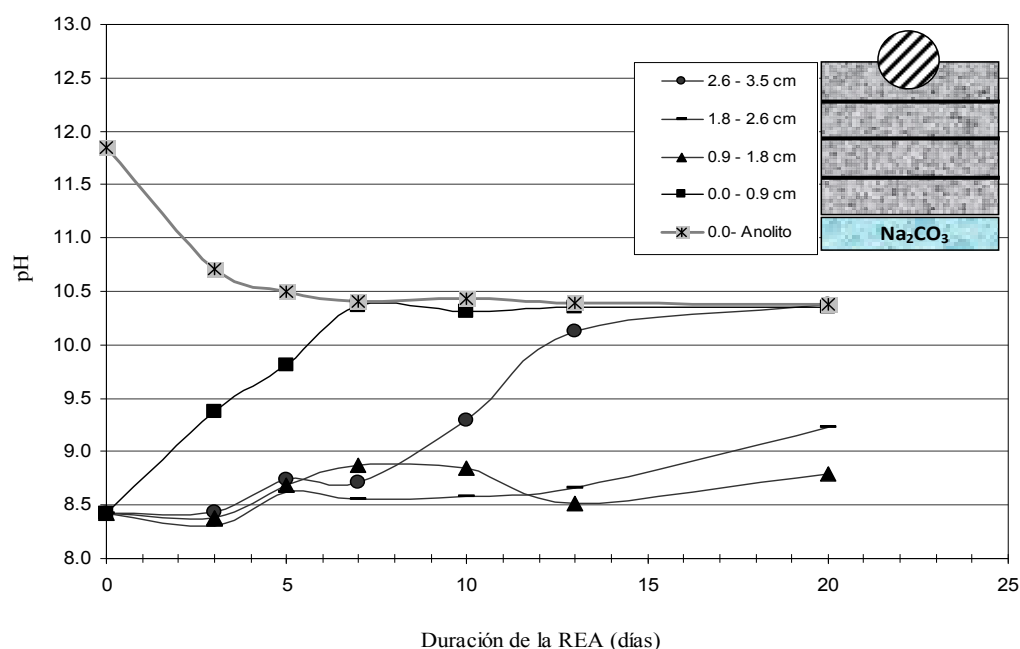


Figura 4.38 Evolución del pH en el anolito y el concreto en celdas M4-CPC-G2.

En primer lugar, se observa que existe una cierta correspondencia entre la disminución del pH en la solución y el aumento del pH del concreto de la superficie (0.9 cm de espesor). El efecto vuelve a ocurrir durante los primeros siete días de realcalinización; algo similar había pasado en probetas parcialmente carbonatadas. En segundo lugar, en la zona intermedia del recubrimiento (de 0.9 a 2.6 cm) el pH apenas logra recuperarse a un valor promedio de pH de 9 hasta el final del período de aplicación, esto evidencia que dicha ganancia de alcalinidad está asociada principalmente con la interacción del anolito. Finalmente, la alcalinidad del concreto ubicado en la zona inmediata al acero (2.6 a 3.5 cm), se incrementa llegando a valores de alrededor de 8.8 durante los primeros 8 días de aplicación, posterior a esta fecha, hacia los 20 días de RAE, se observa un notable incremento de pH cuyo valor llega a alrededor de 10.4; coincidentemente corresponde con la alcalinidad obtenida en el anolito y el concreto en contacto con éste.

La interconexión entre los poros (porosidad abierta) y el diámetro de éstos influyen determinantemente en el transporte de soluciones dentro del concreto (Teixeira, F. A.,

2002). En este orden de ideas, Castellote, M., et al. (2006) demostraron que la variación del pH en el electrolito tiene influencia directa en el valor del potencial zeta entre la solución y la superficie de la red de poros en la pasta, de esta manera también se afecta el flujo electrosmótico. En nuestro caso, y con el fin de establecer la influencia de la RAE en la zona superficial del concreto, se hizo un seguimiento con fenolftaleína en probetas realcalinizadas pasivamente (0 A/m^2) y activamente (1.0 A/m^2). De acuerdo a la Figura 4.39, no se percibe una influencia clara del campo eléctrico sobre el incremento del espesor realcalinado en la zona cercana a la superficie de las probetas. En ambas condiciones de aplicación (con corriente y sin corriente) observamos que el espesor realcalinado es de alrededor 8 mm. La Figura 4.40 muestra los cortes frescos de probetas impregnados con fenolftaleína.

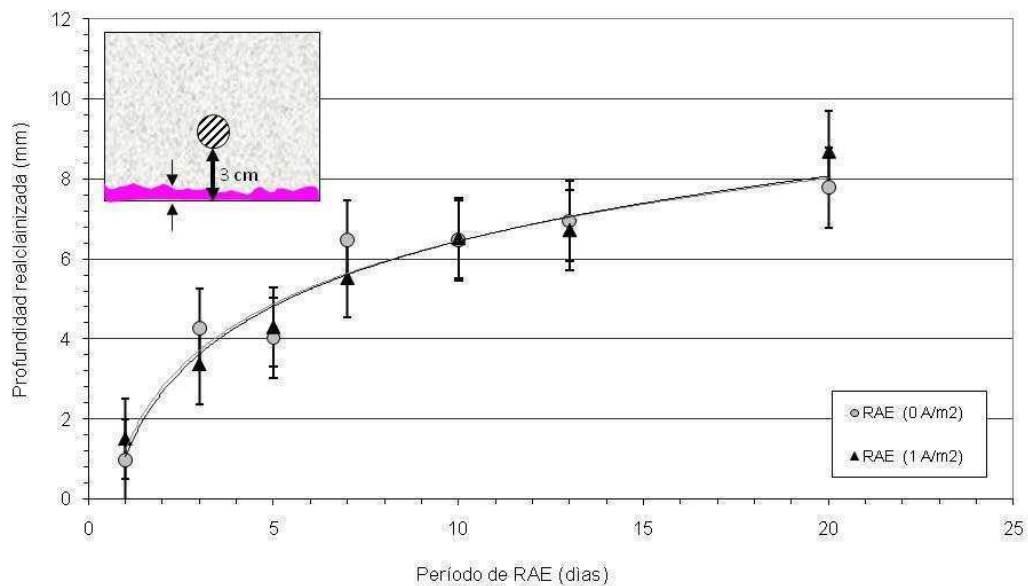


Figura 4.39 Evolución de la realcalinización activa y pasiva en la superficie del concreto (M4-CPC-G2).

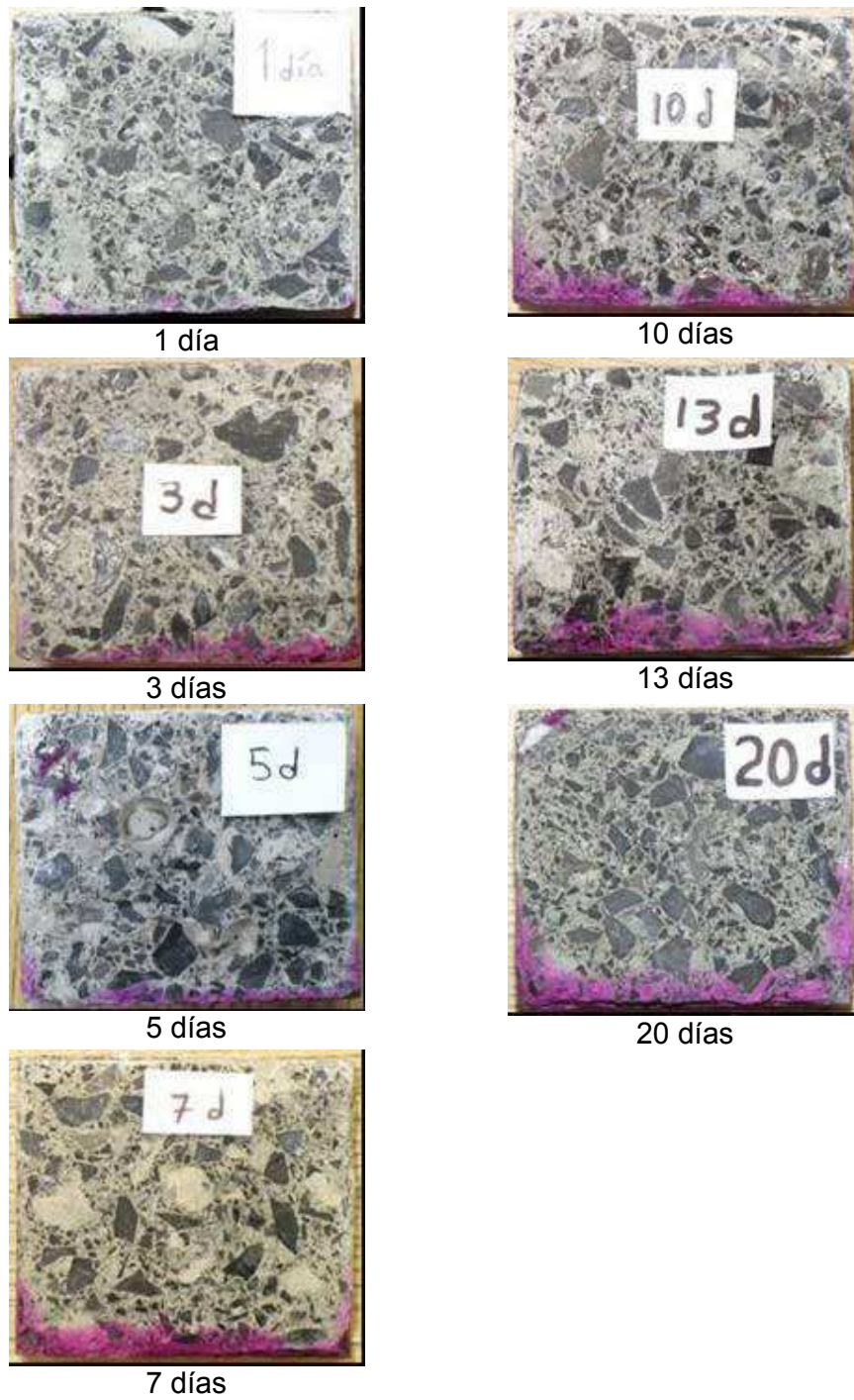


Figura 4.40 Cortes frescos de probetas realcalinizadas pasivamente (0 A/m^2).

Por otra parte, de la Figura 4.41 se puede apreciar la evolución del espesor realcalinizado en función de la dirección de realcalinización. La ganancia de alcalinidad al final de la aplicación fue 11 mm entre el ánodo y el cátodo, mientras que en la dirección opuesta fue de 7.5 mm. Este resultado es atribuido a la distribución de las líneas de corriente, evidentemente la intensidad del campo eléctrico es mayor en la zona intermedia entre el acero y la malla de titanio.

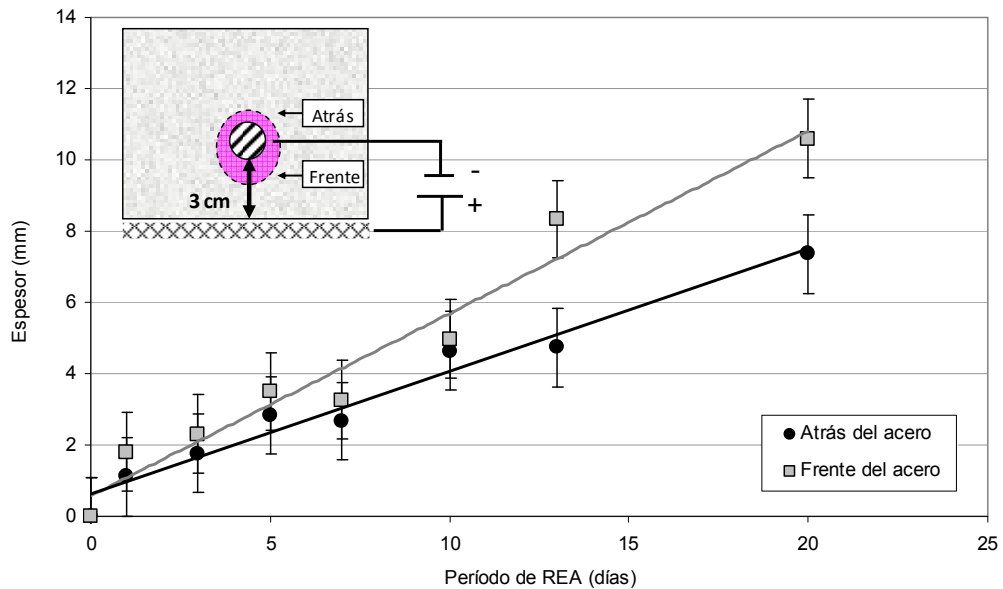


Figura 4.41 Realcalinización en las inmediaciones del acero (M4-CPC-G2).

En la Figura 4.42 se pueden apreciar los cortes frescos de probetas totalmente carbonatadas y realcalinizadas a 1 A/m^2 , se constata que los frentes alcalinos (interno y externo) no se unen al final del período de aplicación.



Figura 4.42 Evolución de la RAE en probetas totalmente carbonatadas (M4-CPC-G2).

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 CARBONATACIÓN NATURAL Y ACELERADA

Como se recordará de la Sección 3.7.1.1.4 las constantes de carbonatación natural para los concretos M2-CPP y M3-CPC fueron de 5.6 y 5.9 mm/año^{1/2} respectivamente. Comparando estos resultados con la Tabla 5.1, se observa que nuestros valores experimentales son ligeramente menores a 6 mm/año^{1/2}, por lo tanto estos concretos pueden ser considerados como de buena resistencia a la carbonatación aún a pesar de su alta relación a/c (0.65) con la cual fueron fabricados.

Tabla 5.1 Calidad del concreto en función de la constante de carbonatación (Castro, P., et al. 2001).

	Concreto pobre	Concreto regular	Buen concreto
k (mm/año ^{1/2})	> 9	$9 > k > 6$	< 6

Por otro lado, de la Sección 3.7.1.1.4 y utilizando las constantes de carbonatación acelerada ($k_{\text{acel.}}$) y natural ($k_{\text{nat.}}$) calculadas en su momento, es posible ahora estimar y correlacionar las velocidades para ambas condiciones de exposición. Para el caso de probetas M2-CPP se encontró que la $k_{\text{acel.}}$ fue de 51.3 mm/año^{1/2} mientras que para M3-CPC fue de 54.9 mm/año^{1/2}. Aún cuando los dos tipos de concreto fueron fabricados con la misma relación a/c, se detecta (Tabla 5.2) que en probetas M3-CPC la relación de carbonatación es de 6.5% mayor que en probetas M2-CPP, de esta manera se observa la influencia del tipo de cemento sobre la velocidad de carbonatación. De acuerdo con Sanjuán M. A., et al. (2003), un 100% de concentración de CO₂ es capaz de acelerar hasta 40 veces la velocidad de carbonatación en relación con las condiciones naturales de exposición, en tanto, una concentración de 5% su efecto es de 5 veces. Relacionando nuestros resultados con los de estos investigadores (Figura 5.1), y de acuerdo con la curva de correlación se observa que existe una buena aproximación, sin embargo se propone complementar dicha gráfica con resultados de otros trabajos para tener mayor certidumbre. De

cualquier forma es importante tener presente que el tipo de cemento y la calidad del concreto tienen considerable influencia en la velocidad de carbonatación.

Tabla 5.2 Relación de carbonatación natural y acelerada.

Concreto	$k_{\text{acel.}}$ (mm/año ^{1/2})	k_{nat} (mm/año ^{1/2})	Relación de carbonatación ($k_{\text{acel.}} / k_{\text{nat}}$)
M2-CPP	51.3	5.6	9.1
M3-CPC	54.9	5.9	9.3

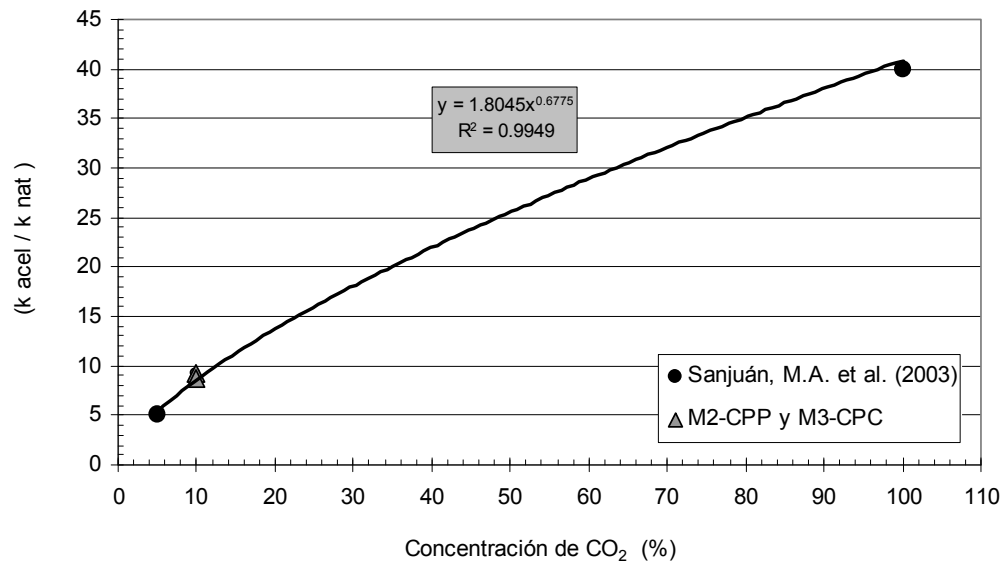


Figura 5.1 Efecto de la concentración del CO_2 en el índice de velocidades de carbonatación.

5.2 EFECTIVIDAD DEL Na_2CO_3 y K_2CO_3 EN LA APLICACIÓN DE LA RAE

Desde el punto de vista de la teoría de la electroquímica, la principal función de los electrolitos es la de ser un medio facilitador en el transporte de cargas entre el ánodo y el cátodo. No obstante, para efectos de la realcalinización electroquímica, el anolito juega también dos roles adicionales, esto es, debe ser un medio capaz de mantener una suficiente alcalinidad para evitar el ataque ácido de la superficie del concreto tratado, asimismo debe funcionar como una solución con suficiente alcalinidad capaz de ser absorbida por la red de poros y contribuir en la restauración del pH en la superficie del concreto carbonatado.

Los resultados de este trabajo relacionados con el seguimiento del pH en soluciones de Na_2CO_3 y K_2CO_3 , mostraron que efectivamente existe una pérdida gradual de la alcalinidad de los electrolitos producto de la neutralización con la solución intersticial de la superficie del concreto con la que entra en contacto. No obstante existen otros factores que también contribuyen con dicha disminución, estos serán abordados más adelante. De acuerdo con la literatura, el Na_2CO_3 ha sido el anolito preferido en la RAE del concreto carbonatado, la principal razón es que es una solución capaz de mantener un pH en alrededor de 10.5 (Odden, L. 1994), en tanto que el K_2CO_3 se mantiene a 10.7 (Broomfield, J.P. 2004). Sin embargo, no se mencionan mayores detalles de las circunstancias bajo las cuales se han llevado a cabo las aplicaciones, en general no se da importancia a los posibles factores que contribuyen en el establecimiento de un valor dado de pH en las soluciones utilizadas en la realcalinización electroquímica.

De acuerdo con el seguimiento del pH en soluciones de Na_2CO_3 y K_2CO_3 para probetas parcialmente carbonatadas, se encontró que cada electrolito tiende hacia un valor estable de pH; en el caso del anolito de sodio al final del período de aplicación (20 días) se encontró que el valor fue de 10.5 mientras que para la solución de potasio fue de 10.8, de donde corrobora que son similares a las referencias citadas anteriormente. No obstante se observa que estos valores de pH corresponden para un

período de aplicación de 20 días a 1 A/m^2 , se destaca además que dichos valores tienden a ser menores para períodos más prolongados de aplicación.

Por otro lado, aún cuando la RAE de probetas parcialmente carbonatadas se realizó en igualdad de circunstancias, se observa que el K_2CO_3 tiende a mantener un valor superior en relación con Na_2CO_3 durante todo el período de aplicación. La razón de este comportamiento, puede ser atribuida a la naturaleza de los electrolitos puesto que desde la preparación de las soluciones se observó que el pH del K_2CO_3 fue de 12.18 mientras que para el Na_2CO_3 fue de 11.86. Asimismo, desde el punto de vista del voltaje aplicado entre el ánodo y cátodo, se encontró que concretos tratados con K_2CO_3 requieren menores voltajes para la circulación de la corriente establecida. Al respecto el mejor comportamiento en el transporte de cargas es atribuido a la relativa mejor conductividad equivalente del K^+ (la cual tiene un valor de $73.5 \text{ cm}^2 \text{ S/mol}$) respecto a la del Na^+ ($50.1 \text{ cm}^2 \text{ S/mol}$). Desde el punto de vista de la movilidad de los iones se sabe que el K^+ presenta un valor de $7.62 \times 10^{-8} [\text{m}^2/(\text{s.V})]$ mientras que el Na^+ es de $5.19 \times 10^{-8} [\text{m}^2/(\text{s.V})]$, por lo tanto se confirma que el anolito a base de potasio facilita el transporte de carga entre la malla de titanio y el refuerzo.

En la literatura se reporta que el K_2CO_3 es uno de los anolitos mayormente utilizados, no obstante, en general el argumento de su uso se debe a las menores eflorescencias (Hird, P. 2001) que deja en la superficie del concreto al final de la aplicación. Bajo este panorama, los resultados de la presente tesis sugieren dos argumentos adicionales que refuerzan el uso de este tipo de anolito, por un lado la tendencia a mantener un medio más alcalino en la región anódica, y por otro, la mayor disponibilidad para el transporte de cargas en la celda electroquímica permitiendo la disminución del voltaje necesario para la RAE.

La tendencia hacia un establecimiento de pH por parte de los anolitos responde a diversos factores como se explica a continuación. En la Figura 5.2 se muestra la evolución del pH para Na_2CO_3 durante la RAE de probetas parcialmente y totalmente carbonatadas.

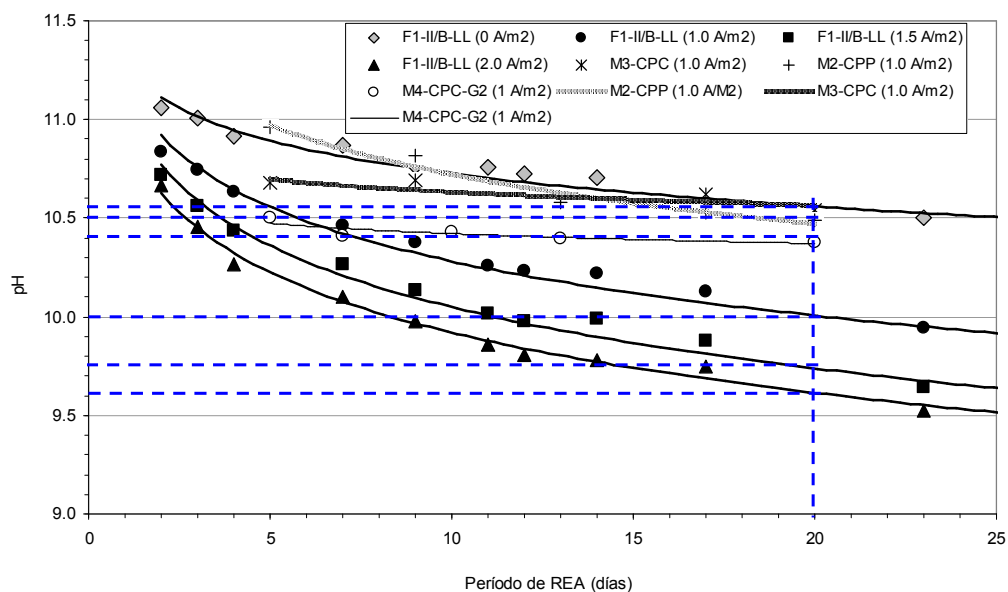


Figura 5.2 Valores de pH del anolito de Na_2CO_3 para diferentes tipos de concretos.

De la Figura 5.2 se corrobora efectivamente que la disminución del pH del anolito de Na_2CO_3 es mayor durante los primeros 6 días de aplicación, no obstante dicho decremento arroja que hay cierta influencia del grado de carbonatación del concreto, período de aplicación y densidad de corriente.

Considerando un período de 20 días de aplicación (indicado con la línea azul vertical) en la Figura 5.2, se observa que los anolitos de Na_2CO_3 (1M en todos los casos) utilizados en los diferentes concretos arrojan diversos valores. En primer lugar se destaca el efecto que tiene la densidad de corriente sobre la disminución del pH, para el concreto F1-II/B-LL se detecta que para 0 A/m² (\diamond) el pH toma un valor de casi 10.6, en tanto que para 1 A/m² (\bullet), 1.5 A/m² (\blacksquare) y 2.0 A/m² (\blacktriangle) los valores fueron de 10.0, 9.75 y 9.6 respectivamente. De acuerdo con Andrade, C., et al. (1999) el decaimiento del pH en el anolito se debe a la reacción de oxidación del agua de acuerdo con la ecuación: $2\text{OH}^- \rightarrow (1/2)\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$, evidenciado mediante la observación de burbujas en la región anódica, tal como sucedió en nuestros experimentos. Para corroborar el origen de la evolución de las burbujas se midió el comportamiento del potencial en el ánodo, los valores encontrados durante

la aplicación oscilaron de +0.9 a +1.0 V (vs. SCE) aproximadamente. Ubicando los valores de potencial y pH de los anolitos en el diagrama de Pourbaix (Figura 5.3) para el sistema titanio-agua (véase Figura 5.3) se demostró que efectivamente la región de intersección de estos dos parámetros corresponde con la evolución de oxígeno.

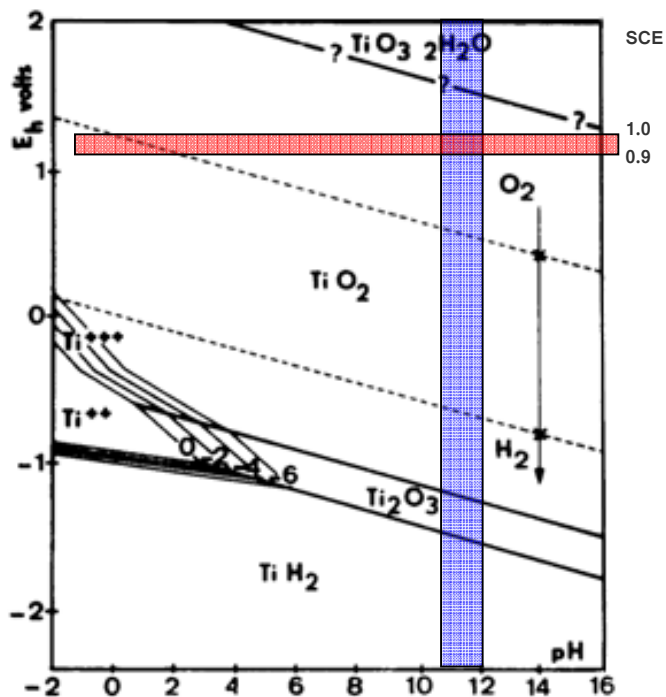


Figura 5.3 Diagrama de Pourbaix para el sistema titanio – agua.

En relación con la contribución del grado de carbonatación en la disminución del pH del anolito, de la misma Figura 5.2 se observa que para probetas parcialmente carbonatadas y RAE a 1 A/m^2 M2-CPP (+) y M3-CPC (*) se tuvo un valor promedio de 10.55, considerando el mismo período pero con una RAE pasiva (0 A/m^2) en probetas totalmente carbonatadas F1-II/B-LL-0 A/m^2 (◆) se detectó el mismo pH, esto pone de manifiesto una influencia del estado de carbonatación del concreto. Asimismo, considerando la RAE a un 1 A/m^2 en probetas M4-CPC G2 (○) y F1-II/B-LL-0 A/m^2 (●) totalmente carbonatadas se llegó a un pH de 10.4 y 10.0 respectivamente, aún cuando ambas series de probetas presentaban carbonatación

total y una misma relación $a/c = 0.65$ no se llega al mismo valor de pH, de donde se detecta la contribución del tipo de concreto y cemento; se recordará que las probetas M4-CPC fueron fabricadas con materiales hechos en México, en tanto que las probetas F1-II/B-LL corresponden a las realizadas en Francia.

En otro orden de ideas, ya se mencionó anteriormente que el Na_2CO_3 es un anolito más utilizado porque dentro de sus ventajas logra mantener su pH en alrededor de 10.5, sin embargo, no se menciona bajo que condiciones esto sucede. De acuerdo con la Figura 5.2 se observó que la disminución del pH en el anolito también puede acelerarse de acuerdo con la carga total aplicada, por ejemplo, considerando un período de aplicación de 20 días y una densidad de corriente de 2 A/m^2 (\blacktriangle) el valor del pH es de 9.6, de esta forma podemos decir que el establecimiento del pH a un valor de 10.5 es discutible puesto que se observa una fuerte dependencia de la densidad de corriente y período de aplicación de la RAE, más adelante se discutirá este aspecto.

5.3 SEGUIMIENTO DEL pH DEL CONCRETO COMO PARÁMETRO DE TRATAMIENTO

Los valores de pH medidos en el concreto dependen importantemente del tipo de cemento y adiciones minerales utilizadas en la fabricación del concreto, consecuentemente y de manera similar cuando se aplica la RAE en el concreto carbonatado la medición del pH por efecto de la recuperación puede verse afectada también por el tipo de cementantes utilizados. Asimismo, diversos autores (Chang JJ, Yeih W, Chang JC. 2001) han encontrado que las propiedades del concreto reforzado sujeto a una corriente catódica tienen una estrecha relación con el flujo total de carga aplicada.

En el presente trabajo se midió el pH en el recubrimiento del concreto, particularmente se hizo énfasis en la zona inmediata al acero y en la superficie tratada (9 mm en promedio para ambos casos). Previo a la etapa de inducción de la

carbonatación, el concreto presentó un valor de pH de 12.68, posteriormente y durante la RAE de probetas la evolución del pH en el concreto ubicado a nivel del acero y en la superficie del concreto se correlacionó con la carga total aplicada durante la aplicación.

5.3.1 pH del concreto a nivel del acero

De acuerdo con la Figura 5.4 se corrobora que efectivamente el incremento del pH en el concreto depende del período de polarización y la densidad de carga aplicada. Del mismo modo y comparando con los resultados de Yeih, W. y Chang, J. (2005) se detecta una conducta similar, se subraya que en ambos casos las probetas presentaron carbonatación total previo a la RAE, no obstante se observa que la recuperación de la alcalinidad al inicio de la aplicación depende del valor de pH (grado de carbonatación) del concreto carbonatado.

En particular, se destaca que, a partir de 300 Ah/m² la diferencia entre valores de pH para todas las densidades de corriente tiende a ser menor, esto podría indicar el inicio del establecimiento de un régimen físicoquímico permanente, el cual disminuye la cinética de ganancia del pH en el concreto. Haciendo una analogía con la técnica electroquímica de extracción de cloruros, se ha detectado de manera similar a la RAE que existe un período en donde más allá de este, ya no es posible extraer más iones cloro (Fajardo, G., et al. 2006).

Es importante señalar que, tanto en la presente investigación como en el trabajo que se hace referencia Yeih, W. y Chang, J. (2005), no se logra alcanzar la alcalinidad original del concreto, es decir aquella que tenía antes de la etapa de inducción de la carbonatación.

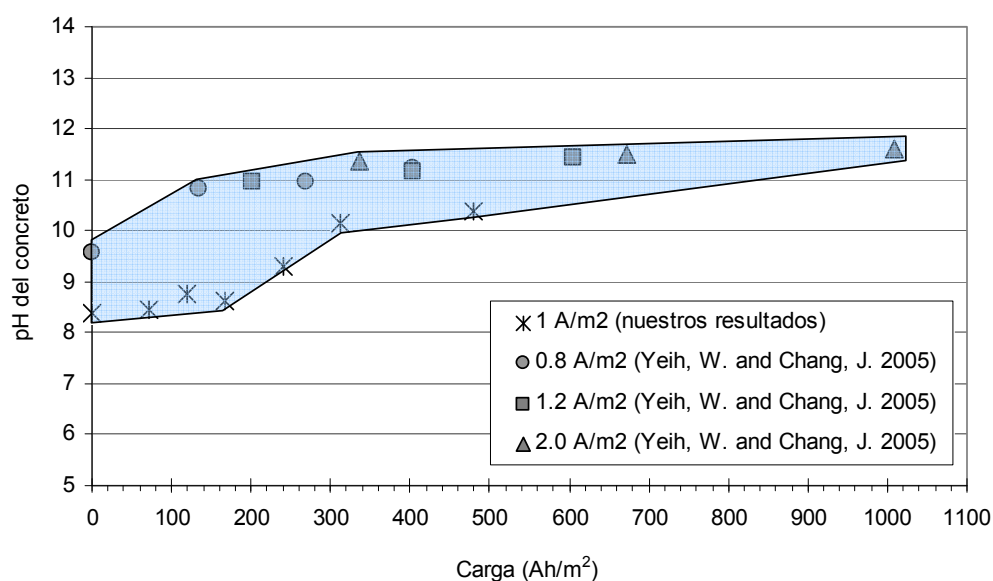


Figura 5.4 Evolución del pH en el concreto en función de la carga aplicada (a nivel del acero).

5.3.2 Interacción del pH entre anolito y el concreto superficial

El objetivo principal de la RAE es la recuperación del pH del concreto que rodea al acero de refuerzo, el valor de alcalinidad debe ser suficiente para permitir el restablecimiento de la capa pasiva. Sin embargo, el concreto localizado en la superficie experimenta también una recuperación de la alcalinidad, la cual no necesariamente puede estar asociada con la aplicación del campo eléctrico. Mietz, J. (1998) asocia el incremento del pH en esta zona a los mecanismos de absorción y difusión, asimismo otros trabajos (Miller, J.B. 1994; Andrade, C., et al. 1999; Castellote, M., et al. 2003) informan que hay una contribución de la electroósmosis.

La Figura 5.5 muestra la evolución del pH del anolito y el concreto superficial (probetas M4-CPC-G2-México) en función de la carga suministrada durante la RAE.

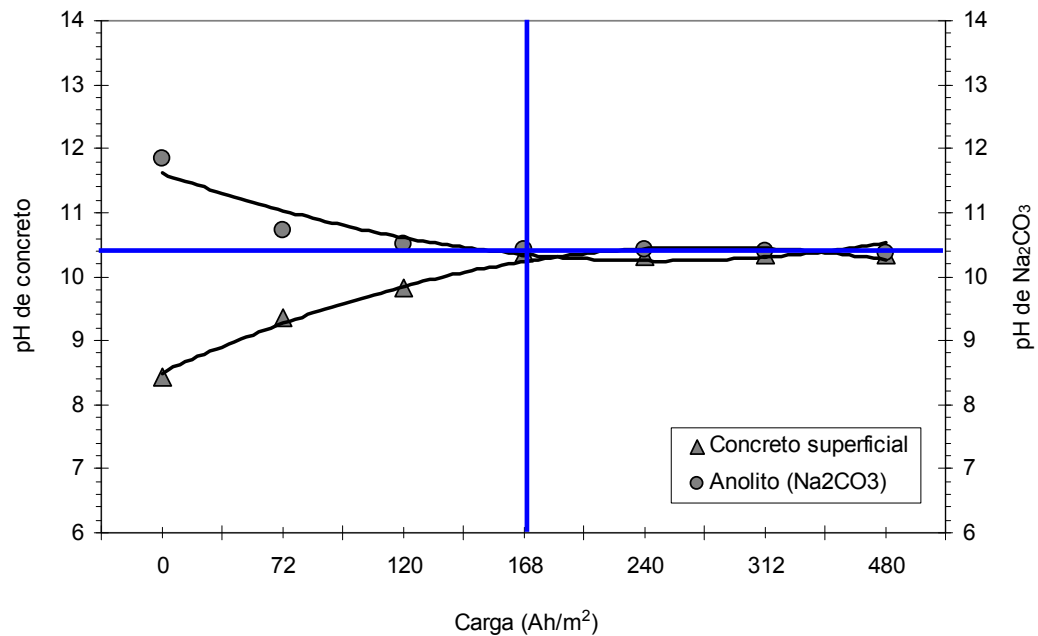


Figura 5.5 Evolución del pH en el concreto y anolito en función de la carga aplicada (Probetas M4-CPC-G2).

Se observa claramente que se establece un equilibrio de la alcalinidad (representada por un pH de 10.4) entre el Na_2CO_3 y el concreto (espesor de 9 mm) para un valor de 168 Ah/m^2 (marcado en línea azul vertical). Es decir, la evolución del pH en el anolito es influenciada hasta un valor de carga de 168 Ah/m^2 , en consecuencia se detecta también que el incremento del pH en el concreto parece estar determinado hasta el mismo valor de carga, posteriormente se establece un régimen de equilibrio en la región anódica de la celda. Al respecto, Andrade, C., et al. (1999) encontró que la evolución del pH en el catolito está regido por la carga suministrada, no obstante en el presente caso se observa que también la carga aplicada tiene una contribución en la disminución del pH en el anolito durante los primeros siete días, posteriormente ya no se detecta un efecto significativo. Recordando los resultados del Apartado 5.6.1 se vio también que el período de polarización y densidad de carga rigen la evolución del pH del concreto en la zona inmediata al acero, no obstante el efecto es mayormente significativo solo hasta 300 Ah/m^2 . Comparando ambos niveles de carga (cátodo y ánodo) se encuentra que en la región anódica le toma

aproximadamente la mitad del valor de carga del cátodo para establecer un régimen estable.

Los resultados anteriormente expuestos muestran que es posible generar un equilibrio de alcalinidad entre el anolito y el concreto que se encuentra en contacto con él, no obstante es preciso señalar que esto parece ser cierto siempre y cuando el frente alcalino producido en el acero no llegue e interfiera en la superficie de concreto, como fue el caso en esta serie de probetas. De otra forma, analizando el caso en el que el frente alcalino de OH^- producido en la superficie del acero (Figura 5.7) se extiende en todo el recubrimiento de concreto como sucedió en probetas F1-II/B-LL, entonces el pH del concreto tiende a establecerse en un valor regido (líneas azules) desde la región catódica. Lo anterior fue confirmado puesto que estas probetas presentaron la unión de los dos frentes alcalinos desde los primeros siete días de aplicación. Otro indicio de esta hipótesis, es que el pH del anolito sigue descendiendo conforme la carga aplicada aumenta. No obstante los pH's de los concretos tienden a establecerse cada uno en un valor específico (Figura 5.6). Un detalle adicional en este grupo de probetas se observa cuando el pH de los anolitos es de alrededor de 10.5 (sombreado en color rojo), entonces de igual forma los concretos toman aproximadamente el mismo valor, sin embargo el pH de estos últimos continua ascendiendo. Finalmente, de la Figura 5.8 se destaca que es posible determinar el valor del pH del Na_2CO_3 (1M) para cualquier instante independientemente de la densidad de corriente utilizada.

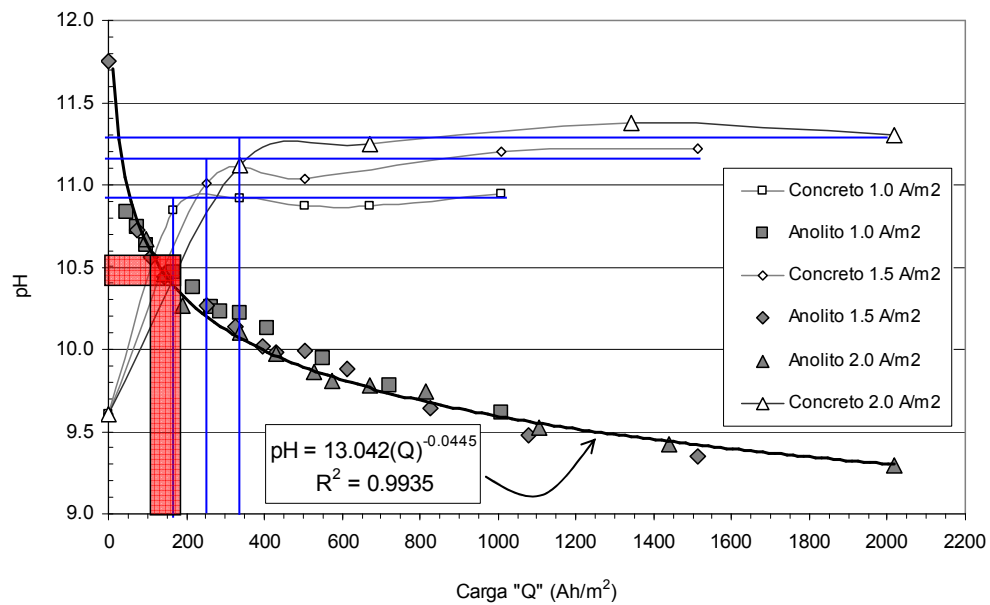


Figura 5.6 Evolución del pH en el concreto y anolito en función de la carga aplicada (probetas F1-II/B-LL)

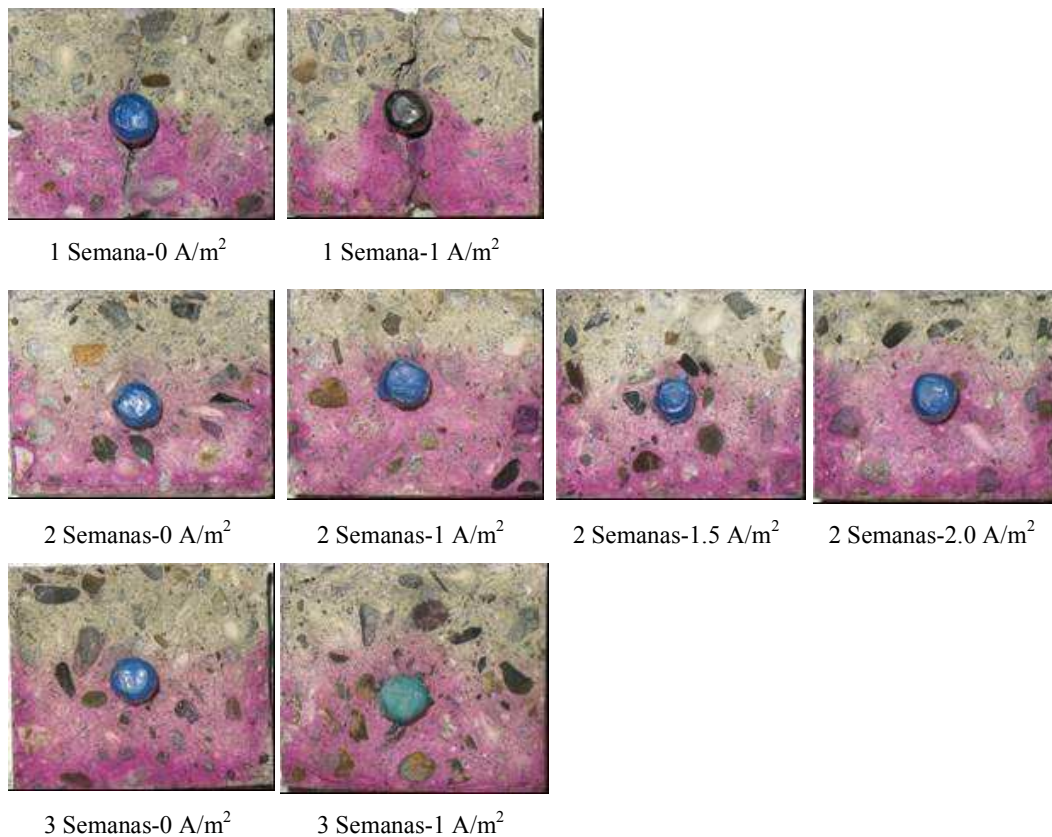


Figura 5.7 Unión de frentes alcalinos (interno y externo) en probetas F1-II/B-LL.

5.4 LA D.D.P COMO PARÁMETRO DE LA RAE

Durante la RAE del concreto reforzado el acero de refuerzo embebido es polarizado catódicamente dando lugar a la formación y migración de OH^- producto de la hidrólisis del agua, asimismo los iones alcalinos libres del concreto y la solución anolítica migran hacia el acero de refuerzo. Esta migración de iones en la red de poros cambia la microestructura y las propiedades dieléctricas del concreto (Marcotte, T.D., et al. 1999). Bajo este contexto, en el presente estudio se propone el seguimiento de la D.D.P como un parámetro electroquímico que podría dar información relacionada con la aplicación de la RAE.

Como se recordará del Apartado 5.4, el seguimiento de la D.D.P entre el ánodo y el cátodo reveló que hay una tendencia hacia menores voltajes aplicados cuando se usa el de K_2CO_3 como anolito durante la RAE.

Por otro lado, se ha reportado (Pollet, V. y Dieryck, V. 2000) que la RAE resulta más difícil en concretos con adiciones minerales. En general, este efecto es atribuido a la mayor resistividad que presentan este tipo de concretos, de acuerdo con el comportamiento de la D.D.P mostrado en probetas M2-CPP (cemento puzolánico) y M3-CPC (cemento compuesto) este hecho fue corroborado puesto que se encontró que las primeras requirieron ligeramente un mayor voltaje para hacer fluir una densidad de corriente de 1 A/m^2 . A este respecto se recordará que la resistividad después de carbonatar de M2-CPP fue de $25 \text{ k } \Omega\cdot\text{cm}$ mientras que para probetas M3-CPC fue de $8 \text{ k } \Omega\cdot\text{cm}$.

Revisando la literatura en relación con la RAE del concreto carbonatado, no se detecta el uso de la D.D.P como un parámetro que aporte información sobre el comportamiento del tratamiento. No obstante, Caré, S. y Raharinaivo, A. (2007) realizando experimentos de corrosión acelerada mediante corriente impresa, ejecutaron un seguimiento de la D.D.P para medir la variación la resistencia eléctrica específica “R” ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), esto es, asociaron el voltaje y la resistencia eléctrica por medio de la ley de ohm considerando la aplicación de una densidad de corriente constante. En el caso de la RAE se estima que al inicio de la aplicación de la técnica

hay una contribución global de todos los iones por llevar la corriente, no obstante cuando se ha producido y distribuido una suficiente cantidad de iones OH^- , entonces estos tenderán a llevar de manera preferente la corriente eléctrica, traduciéndose esto en un régimen permanente donde la resistividad estará regida por los hidroxilos.

5.5 ESPESOR Y PROFUNDIDAD DE RAELCALINIZACIÓN

Se reconoce que el principal efecto de la RAE es la restauración de la alcalinidad del concreto ubicado en la zona inmediata al acero, paralelamente en la superficie también se recupera el pH del concreto. Araújo, F.W. y Figueireido E.J., (2005) realcalinizaron concreto carbonatado utilizando el principio de absorción-difusión por medio de una solución de Na_2CO_3 0.3M. Ellos encontraron que es posible recuperar la alcalinidad sin necesidad de aplicar un campo eléctrico, en alrededor de 19 días de aplicación lograron espesores de RAE de hasta 2.5 cm (Figura 5.8) utilizando ciclos de inmersión y secado (2 y 5 días respectivamente). De acuerdo con los resultados de nuestra experimentación, también se detectó que es posible realcalinizar el concreto que esta en contacto con el anolito, sin embargo como se recordará del Apartado 4.3.6 hasta el período de RAE no fue posible observar algún efecto del campo eléctrico. No obstante, en la Figura 5.9 se ejemplifica el caso de la prolongación de la RAE por un período más largo de aplicación, en teoría podríamos observar dos efectos: por un lado el fenómeno de absorción-difusión (línea discontinua) y por otro el efecto del campo eléctrico (línea continua), se resalta el hecho de que llevar a períodos más largos de aplicación resultaría impráctico y antieconómico. En su lugar, la propuesta viable sería aplicar la RAE como una combinación del procedimiento de Araújo, F.W. y Figueireido E.J., (2005) y la aplicación del campo eléctrico. A este respecto también Bertolini L., et al. (2003) proponen que un criterio de paro y arranque en la aplicación podría promover una realcalinización del concreto y pasivación del refuerzo de manera más favorable.

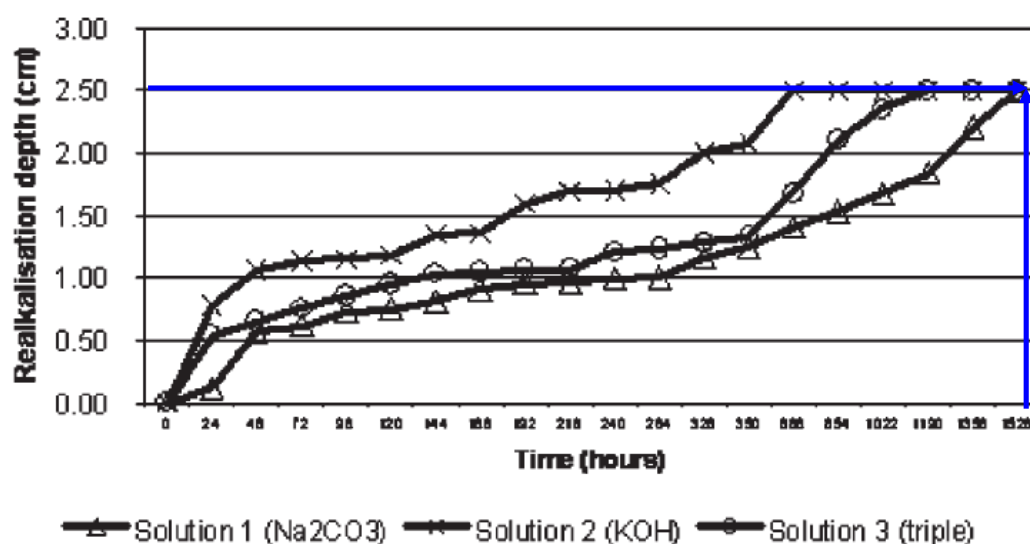


Figura 5.8 Realcalinización pasiva (Araújo, F.W. y Figueireido E.J., 2005).

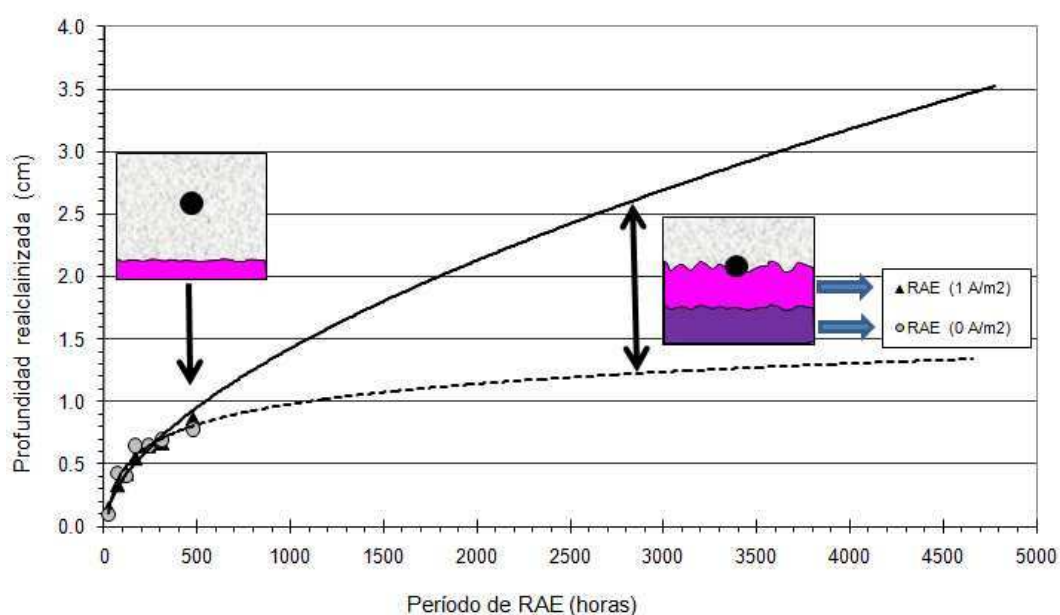


Figura 5.9 Evolución teórica de la RAE para períodos más largos de aplicación.

Por otro lado, retomando y extrapolando la Figura 4.41 (Sección 4.5.4) podemos establecer el período necesario para lograr la unión de ambos frentes alcalinos. De acuerdo con la Figura 5.10 y considerando un recubrimiento de 3 cm, encontramos que el gradiente de crecimiento a nivel del acero necesitaría 34 días para alcanzar 18

mm de espesor realcalinizado. Posteriormente, considerando el efecto de la absorción y difusión por ingreso del anolito desde la superficie, se requeriría de 34 días para lograr aproximadamente de 12.5 mm, que equivaldría a la intersección de ambos frentes (Figura 5.11). Es decir, tendríamos completamente realcalinizado el recubrimiento del concreto. Se destaca que la distribución de corriente alrededor del acero no permite un crecimiento alcalino uniforme puesto que la ubicación del ánodo determina la geometría del frente alcalino, por lo anterior en el presente análisis solo se considera crecimiento de la alcalinidad en la dirección de donde se coloca el ánodo, es decir el recubrimiento.

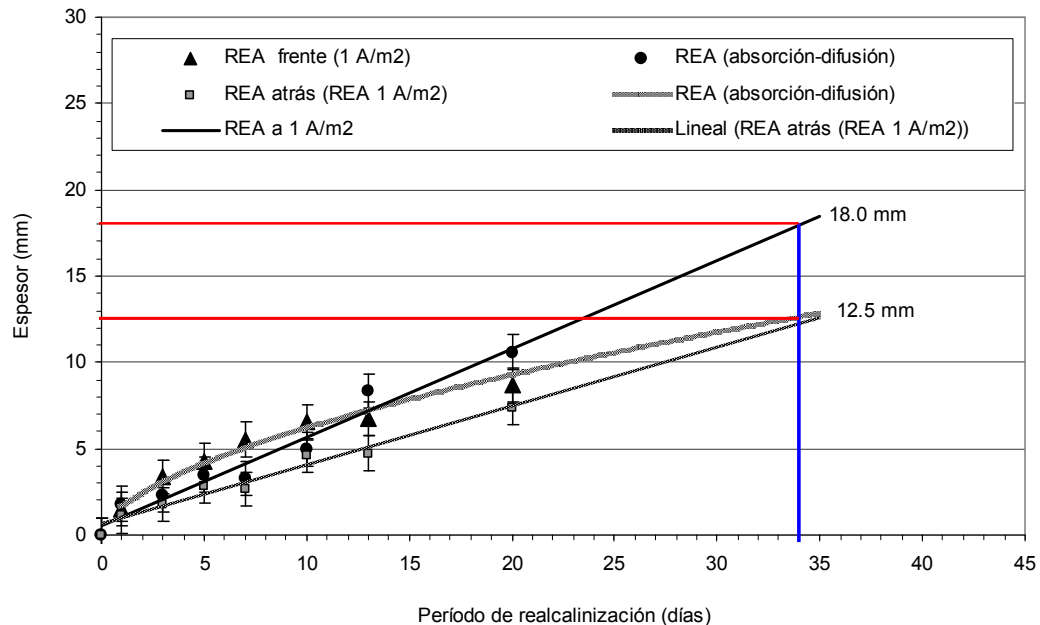


Figura 5.10 Extrapolación de frentes alcalinos (interno y externo) para alcanzar una RAE completa del recubrimiento del concreto.

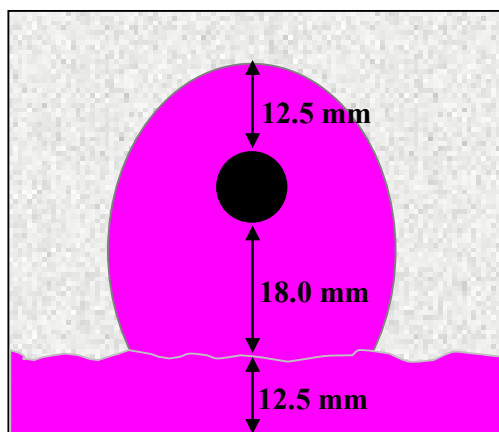


Figura 5.11 Diagrama que muestra el efecto de extrapolación para unir los frentes alcalinos.

La Figura 5.12 muestra los resultados de algunas referencias en las cuales relacionan el espesor realcalinizado con la carga suministrada. De acuerdo con Bertolini L., et al. (2003) el crecimiento del espesor realcalinizado a nivel del acero tiene aproximadamente una relación lineal con la carga suministrada, graficando (Figura 5.12) y relacionando nuestros resultados (*) se corrobora efectivamente que hay una relación proporcional entre el espesor del frente alcalino y la carga aplicada.

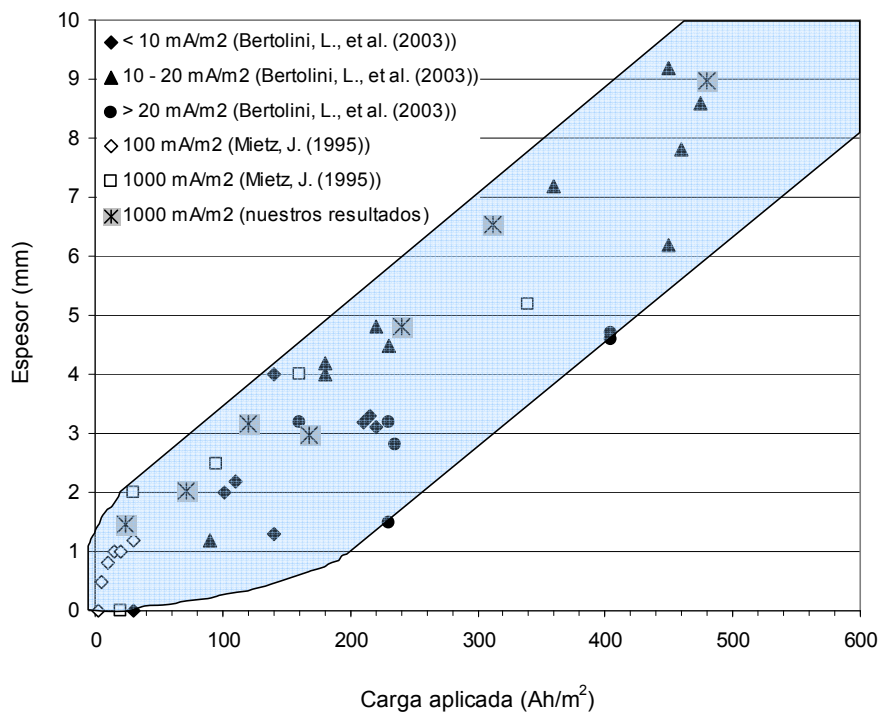


Figura 5.12 Relación del espesor realcalinizado con la carga aplicada.

5.6 PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS COMO INDICADORES DEL TRATAMIENTO

Las series de probetas M2-CPP y M3-CPC (parcialmente carbonatadas) fueron monitoreadas regularmente a través de la resistividad del concreto, potencial y velocidad de corrosión. En la Tabla 5.3 se presentan los valores promedio de los parámetros electroquímicos antes y después de la RAE.

Tabla 5.3 Parámetros electroquímicos antes y después de la RAE.

Serie de probetas	Ecorr (mV) vs. SCE		i _{corr} (uA/cm ²)		Resistividad k Ω . cm	
	Antes de RAE	Después de RAE	Antes de RAE	Después de RAE	Antes de RAE	Después de RAE
M2-CPP	-271	-180	0.67	0.30	25	22
M3-CPC	-386	-400	0.72	1.0	8	3

En función de los parámetros electroquímicos se observa que antes del período de la RAE las probetas M2-CPP en general presentan menor actividad corrosiva en relación con M3-CPC. Después del período de aplicación se detecta que las probetas M2-CPC tienden a presentar una disminución en su nivel de corrosión, sin embargo en probetas M3-CPC los parámetros electroquímicos indican un ligero aumento de la actividad corrosiva. Desde el punto de vista del aumento en la densidad de corrosión, algunos investigadores (WANG Xinxiang, et al. 2007; Green, W. K. et al. 1993) ya habían detectado un comportamiento similar después de la extracción electroquímica de cloruros. De acuerdo con la opinión de Green, W. K. et al. (1993) el incremento del pH alrededor del acero conduce a un aumento en la densidad de corrosión, esto lo atribuyen a que después del tratamiento el pH y el potencial tienden a un nuevo equilibrio conforme el ingreso de O₂ y la dispersión (difusión) del OH⁻ se lleva al cabo. Asimismo, Marcotte, T.D., et al. (1999-b) y Shen De-jian (2003) atribuyen al incremento de la corriente de corrosión a la formación HFeO₂²⁻ y FeO₂²⁻ por efecto de la corrosión alcalina con pH menor a 14 y potencial eléctrico menores que -1000 mV. De acuerdo con nuestros resultados, se observó que las probetas M3-CPC presentaron valores de pH más altos (13.2) y el potencial llegó a alrededor de -1100 mV; posiblemente este haya sido el motivo del aumento de la corriente de corrosión. Por otra parte WANG Xinxiang, et al. (2007), mencionan que la saturación del concreto debida al electrolito estimula una relativa baja de resistencia eléctrica, provocando a su vez un incremento en la densidad de corrosión. Esta última premisa coincide también con nuestros resultados experimentales, ya que la resistividad de

probetas M2-CPP estuvo entre 22 y 25 k $\Omega \cdot \text{cm}$, en tanto que la serie M3-CPC disminuyó de 8 a 3 k $\Omega \cdot \text{cm}$.

Finalmente, observando los cortes frescos de probetas (Figura 5.13) después de la RAE, se detecta que ambas series presentan similar cantidad de productos de corrosión. Asimismo, visualmente se detecta que el nivel de corrosión en la superficie de las barras de acero no es considerable, en este sentido se recuerda del Apartado 4.4.6.2 que los valores de i_{corr} ($0.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) mostraban al final de la RAE un nivel de corrosión moderado, no obstante se detecta que el concreto mantiene suficiente alcalinidad. La evidencia visual de las Figuras 5.13 refuerza la hipótesis de que en este estudio los criterios convencionales de i_{corr} no representan exactamente el grado de corrosión del acero.

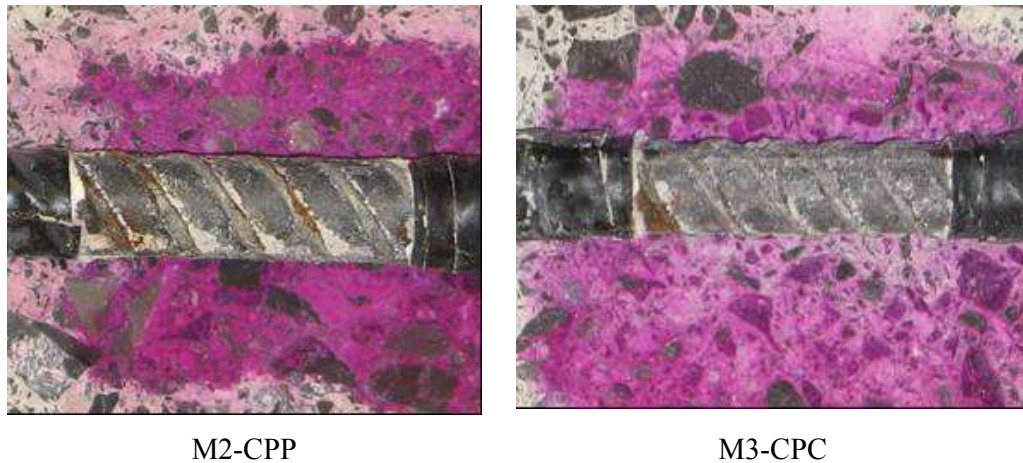


Figura 5.13 Cortes frescos de probetas al final de la RAE.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

Y

PROPUESTAS DE LÍNEAS DE

INVESTIGACIÓN FUTURAS

CONCLUSIONES

Durante las últimas tres décadas, el concreto reforzado se ha consolidado como el material mayormente utilizado en las obras de ingeniería civil. No obstante, como cualquier otro material artificial, las fuerzas de la naturaleza se han encargado de regresar a este a su estado fundamental de menor energía. En general, la exposición a diferentes tipos de medioambientes y/o condiciones de servicio afecta la durabilidad de este material de construcción provocando el acortamiento de su vida útil.

Dentro de los mecanismos de degradación, la corrosión del acero de refuerzo se coloca hoy en día como la principal causa de los altos costos de mantenimiento, reparación y sustitución de estas estructuras. En este contexto, la corrosión inducida por efecto de la carbonatación del concreto es un problema que ocurre con mucha frecuencia, la razón es la inevitable presencia del CO_2 en el aire que está en constante contacto con las estructuras en cualquier lugar de la tierra. De acuerdo con estudios realizados recientemente, se ha visto un considerable aumento de la concentración de este gas en la atmósfera, mismo que ha sido objeto de fuertes controversias por los graves efectos que provoca en los ecosistemas y el medioambiente. El problema no es menor para el caso de las estructuras de concreto reforzado puesto que la tasa de carbonatación del concreto se acelera conforme la concentración del CO_2 se incrementa. El desenlace del anterior fenómeno es en definitiva la disminución del período de iniciación y por tanto de la aparición de la corrosión del acero, desafortunadamente el avance de la carbonatación del concreto es silenciosa y sin manifestación visual aparente, en este contexto la identificación de este problema es frecuentemente tardía, la aparición de manchas de óxido y fisuras en el concreto son la expresión inequívoca de un estado avanzado de deterioro. Bajo este panorama, se ha visto que la intervención de estructuras que se encuentran en la etapa de propagación, los costos económicos son considerablemente altos y atentan en contra de la sustentabilidad por el hecho de consumir más materiales para la reparación. Indudablemente la lección de esta realidad nos lleva a pensar que sería mejor

intervenir en la etapa de iniciación, bajo esta perspectiva los métodos utilizados en esta fase son considerados como de carácter preventivo ya que permiten minimizar la utilización de materiales de construcción.

En la actualidad existen diferentes materiales y métodos utilizados para prevenir y reparar la corrosión del acero de refuerzo. Los métodos convencionales se basan fundamentalmente en formación de barreras físicas que impidan el ingreso de agentes externos. En tanto los métodos no convencionales se refieren a las técnicas que aplican campos eléctricos al sistema acero concreto para generar condiciones físicas y químicas que evitan la propagación de la corrosión.

El objetivo general de la presente tesis fue analizar diferentes parámetros de aplicación y características inherentes del concreto reforzado que influyen en la implementación de la realcalinización electroquímica (RAE), se destaca que el estudio se enfoca en el carácter preventivo de la técnica.

De acuerdo con la revisión bibliográfica, la RAE se ha utilizado desde hace aproximadamente 30 años, en general se ha visto que las aplicaciones de campo no frecuentemente documentadas y las investigaciones de laboratorio son escasas. En consecuencia, no existe pleno dominio sobre el conocimiento de los criterios de aplicación, mucho menos se ha establecido claramente la influencia de las características y el tipo de estructura en el éxito de la RAE. Por otro lado, debido a la similitud que tiene la RAE con la protección catódica y extracción electroquímica de cloruros, se ha visto que con mucha frecuencia que se acude a los mismos principios teóricos-prácticos para explicar, monitorear y evaluar la realcalinización del concreto reforzado carbonatado.

Como resultado de la revisión documental llevada a cabo, se identificaron diversos parámetros que influyen en la realcalinización, el criterio de elección para el análisis

de estos se basó en el limitado respaldo teórico y experimental que existe actualmente sobre ellos. Los parámetros abordados fueron los siguientes:

- a) Comportamiento de la aplicación RAE con un método preventivo.- En general se observó que en las aplicaciones de campo y estudios de laboratorio la técnica no se utiliza en el período de iniciación del deterioro. En general la información documentada se refiere a la realcalinización de concreto reforzado completamente carbonatado.
- b) Influencia y comportamiento del tipo de anolito durante la RAE.- Son pocos los reportes que describen la evolución del pH durante el tratamiento, tampoco se profundiza en los factores que determinan dicha evolución.
- c) Comportamiento e influencia de la densidad de corriente en la RAE.- De acuerdo con los reportes escritos, en su mayoría utilizan 1 A/m^2 , en la presente investigación se probaron tres densidades de corriente (1.0, 1.5 y 2.0 A/m^2). Asimismo se analiza el caso de la realcalinización pasiva y activa del concreto superficial.
- d) Efecto del tipo de cemento utilizado en la elaboración del concreto reforzado tratado -Existen algunos reportes que hablan de la dificultad de la RAE en concretos puzolánicos. Particularmente en México no se tienen experiencias al respecto, por tal motivo en este estudio se utilizan dos de los tipos de cementos (puzolánico y compuesto) más utilizados en las obras de ingeniería civil.
- e) Importancia del recubrimiento de concreto sobre la cantidad de carga necesaria para recuperar la alcalinidad. Se menciona que como requisito indispensable las estructuras por tratar deberán presentar cierta uniformidad

en el espesor de recubrimiento. Sin embargo no se han establecido los niveles de carga necesarios para realcalinizar diferentes espesores de concreto. En la presente investigación se analizaron recubrimientos de 2 y 3 cm considerando una densidad máxima de corriente de 2 A/m².

De acuerdo con los resultados experimentales y análisis llevados a cabo de este estudio se desprenden las siguientes conclusiones que pretenden aportar elementos que ayuden a clarificar el entendimiento de la realcalinización electroquímica como método preventivo:

- Durante la etapa de inducción de la carbonatación del concreto se encontró que la constante de carbonatación natural del concreto utilizado ($A/C=0.65$) en esta investigación fue en promedio de 5.75 mm/año^{1/2}. Asimismo, los índices de correlación entre la carbonatación acelerada y natural fueron de 9.1 y 9.3 para concretos M2-CPP y M3-CPC respectivamente. La velocidad de carbonatación acelerada (a 10% de concentración) es de nueve veces en promedio comparada con la velocidad natural de acuerdo con las condiciones de exposición ambientales locales donde se ubica el Instituto de Ingeniería Civil de la UANL.
- Durante el período de RAE de concretos parcialmente carbonatados (16 mm de profundidad de carbonatación), se encontró que durante los primeros seis días de aplicación los anolitos pierden la mayor parte de su alcalinidad. En relación con el anolito de K₂CO₃, se encontró que este tiende a mantener una mayor alcalinidad en la región anódica en comparación con el Na₂CO₃, asimismo se observó que el potencial aplicado necesario para hacer fluir la corriente establecida es menor para concretos tratados con anolito base potasio.

- Los resultados de RAE con Na_2CO_3 mostraron que el gradiente de disminución del pH de la solución responde básicamente a dos causas:
 - La tendencia al equilibrio entre la superficie exterior del concreto y el anolito en contacto con esta superficie.
 - La reacción de oxidación del agua la cual depende de la densidad de corriente suministrada y del período de aplicación.
- Se confirma que hay una recuperación de la alcalinidad del concreto circundante al acero de refuerzo, de acuerdo con otros estudios se ratifica que la restitución de la alcalinidad depende de la carga aplicada, no obstante se detecta que esto es válido hasta ciertos niveles de carga. De manera similar a la extracción electroquímica de cloruros, en un período determinado se manifiesta el establecimiento de un régimen permanente donde el pH ya no se experimenta un cambio importante. En el caso particular de la RAE se percibe que este fenómeno se presenta en alrededor de 300 Ah/m^2 . Se corroboró que no hay un restablecimiento del valor inicial del pH en el concreto. Por otro lado, se observó que la forma geométrica del frente alcalino generado en la superficie del acero responde a las líneas de corriente generadas entre el refuerzo y el ánodo utilizado.
- La evolución del pH del concreto en la superficie de tratamiento presentó dos comportamientos distintos. En el caso donde el frente alcalino interno alcanza al externo se observa que el pH del concreto puede incrementarse a pesar de que el pH del anolito disminuye, esto puede ser atribuido a la contribución del OH^- que proviene del acero. Por otro lado, cuando no se presenta la unión de los frentes alcalinos (interno y externo), la evolución del pH del concreto tiende a establecerse al mismo valor de pH del anolito.
- El seguimiento de la evolución de la D.D.P (diferencia de potencial aplicado) en este trabajo permitió identificar la contribución conductiva de los anolitos

utilizados. Se detectó que el concreto reforzado RAE con K_2CO_3 requiere de menor voltaje aplicado, esto es debido a la mayor conductividad y movilidad que presenta el K^+ en relación con el Na^+ . Desde el punto de vista de la influencia del tipo de concreto (fabricados con cemento puzolánico y compuesto) en la RAE, la presente investigación arrojó que el concreto fabricado con cemento puzolánico requiere de un mayor voltaje aplicado para hacer fluir la corriente de $1 A/m^2$, este efecto se atribuye a la mayor resistividad eléctrica que presentó este tipo de concreto.

- El crecimiento del espesor RAE a nivel del acero tiene aproximadamente una relación lineal con la carga aplicada, nuestros resultados concuerdan con los de otros investigadores.
- De acuerdo con el monitoreo de los parámetros electroquímicos, se detectó que no hay una buena correlación entre los valores encontrados y el estado real del acero, esto fue corroborado mediante una inspección visual. Por otro lado, como resultado de la RAE en probetas M3-CPC se detectó un aumento en la actividad corrosiva, este efecto ya había sido observado por otros investigadores. Este hecho puede ser explicado en términos de tres posibles causas: 1) rebalanceo del potencial y del pH por efecto del ingreso de O_2 y la dispersión del OH^- después de la RAE, 2) formación de la corrosión alcalina ($HFeO_2^{2-}$ y FeO_2^{2-}) por efecto del incremento del pH de alrededor de 14 y presencia de potenciales del orden de $-1000 mV (Vs. SCE)^-$ y, 3) la disminución de la resistividad eléctrica del concreto por efecto de la saturación con el anolito.

A manera de conclusión general, podemos decir que el resultado de RAE estructuras de concreto reforzado en vías de carbonatación permite incrementar la vida útil, esto significa en términos prácticos retardar la etapa de propagación de la corrosión del acero.

Por otro lado, desde el punto de vista de criterios de aplicación de la RAE este trabajo propone lo siguiente:

- El uso de K_2CO_3 permite mantener un medio más alcalino en la región anódica, asimismo el carácter conductivo y de movilidad del K^+ posibilita disminuir el voltaje aplicado necesario para hacer circular la corriente eléctrica.
- La aplicación de una carga mayor a $300Ah/m^2$ deberá reconsiderarse ya que de acuerdo a nuestros resultados y de otros investigadores el pH del concreto ya no se incrementa importantemente.
- La aplicación de la técnica para recubrimientos de 3 cm utilizando $1 A/m^2$ no es suficiente para completar la recuperación alcalina, en este caso se sugiere aumentar la densidad de corriente con la restricción hasta $2 A/m^2$. También se podría probar una combinación de la RAE con ciclos de humedecimiento y secado.

PROPUESTAS DE LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURAS

La presente tesis aportó información relacionada con el proceso de carbonatación del concreto y el comportamiento de algunos parámetros de aplicación de la RAE, sin embargo, se propone continuar con líneas investigación que complementen las contribuciones de la presente:

- Complementar con más información la RAE en concretos carbonatados que se encuentren en la etapa iniciación (prevención).- Se propone

estudiar el tratamiento en concretos reforzados carbonatados a diferentes profundidades, se recomienda utilizar recubrimientos de al menos 4 cm.

- **Estudiar la durabilidad de la RAE.-** Evaluar mediante parámetros electroquímicos y físicos la velocidad re-carbonatación del concreto después de la realcalinización.
- **Estudiar los posibles efectos secundarios en la etapa del postratamiento.-** Revisar la disminución de la resistividad del concreto por efecto de la absorción-difusión del anolito, llevar a cabo un seguimiento minucioso de los cambios microestructurales por efecto de la aplicación del campo eléctrico y sus posibles consecuencias en las propiedades físicas y mecánicas del concreto reforzado.
- **Evaluar la pasivación del acero en la etapa del postratamiento.-** Se propone llevar a cabo este estudio explotando al máximo la técnica de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y mediante ruido electroquímico. En el caso de la EIS se ha visto que ésta puede aportar mayor información en relación con los métodos que miden la resistencia a la polarización por medio de corriente directa. En relación con el ruido electroquímico no se reporta en la literatura alguna aplicación después de RAE del concreto, la ventaja de esta técnica radica en que no hay necesidad de aplicar ninguna perturbación al sistema. Asimismo, algunos autores reportan que la técnica del ruido electroquímico puede ser capaz de caracterizar el tipo de corrosión que se produce en acero.
- **Llevar a cabo un seguimiento exhaustivo de la D.D.P entre ánodo y cátodo.-** Relacionar el comportamiento de la D.D.P con la evolución de los frentes de realcalinización y del pH del concreto. Se espera que este parámetro eléctrico pueda servir como un indicativo de la aplicación.

- **Aplicar la RAE basada en el criterio de paro y arranque.-** De acuerdo con los resultados de realcalinización (por absorción-difusión) obtenidos por Araújo, F.W. y Figueireido, E.J, se observó que ellos lograron recuperar el pH del concreto en profundidades de hasta 2.5 cm. En este contexto, la propuesta en este caso es ejecutar la RAE activa y pasiva simultáneamente, utilizando el criterio de paro y arranque.

- **Evaluación de aspectos económicos, rendimientos e industrialización del proceso.-** A pesar de que la técnica ha sido usada en diversa aplicaciones de campo, no se tienen estudios de los aspectos de rendimiento y costo. Asimismo no se observa suficiente información del proceso de industrialización, esto debido a que muy pocas firmas utilizan la técnica.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- 1) ACI 116R-90 (1990) Cement and Concrete Terminology, Reported by ACI Committee 116.
- 2) ACI Committee 211. (1991) Selecting Proportions for Normal, Heavyweight and Mass Concrete.- American Society Institute.- EUA.- 1991.
- 3) Alonso, C. and Andrade C., (1994) "Life time of rebars in carbonated concrete, in Progress in Understanding and Prevention of Corrosion". M. Costa, A. D. Mercer (Eds.), Institute of Materials, London, p.624.
- 4) Alonso, C., Andrade, C., Gonzalez, J. A., (1988) "Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types", Cement and Concrete Research. 8, 687.
- 5) Andrade C. and Alonso C. (1993) Life time of rebars in carbonated concrete, in Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion (J. M. Costa and Mercer (Eds)), Vol. 1. Institute of Materials.
- 6) Andrade, C. (1993) Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements, Cement and Concrete Research, 23, No. 3, pp. 724 – 742.
- 7) Andrade, C. and Alonso, C., (1996) Constr. Build. Mater. 10 (5), p.315.
- 8) Andrade, C., Alonso, C., Goñi, S., (1993) in: R.K. Dhir, M. Roderick Jones (Eds.), Proceedings of Conference Concrete 2000, Scotland, UK, 1993, p. 1639.
- 9) Andrade, C., Castellote, M., Sarría, J. and Alonso. C. (1999) Evolution of pore solution chemistry, electroosmosis and rebar corrosion rate induced by realcalisation, Materials and Structures/Matériaux et Constructions, Vol. 32, july. pp. 427 – 436.
- 10) Andrade, C., González, J.A., (1978) "Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements", Werkstoffe und Korrosion 29, pp:515-519.
- 11) Araújo, F.W.C. and Pazini Figueireido E.J. (2005) Realkalisation of the carbonated concrete using alkaline solutions, ACI Special Publication 229-2, V.2 pp. 19-32 , 2005.
- 12) Arliguie G. y Hornain H. (2007) GranDuBé : Grandeurs associées à la Durabilité des Bétons, Edit. Presses Ponts et Chaussées, pp. 375-380.
- 13) Arup, H. In: Crane, A.P., editor. (1983) Corrosion of reinforcement in concrete construction. London, UK, p. 151.

- 14) Bakker R. F. M. (1988) Initiation period, in Corrosion of Steel in Concrete (De P. Schiessl (Ed.)), RILEM Report of the Technical Committee 60-CSC. Chapman & Hall, pp. 22–54.
- 15) Banfill, P. F. G. (1999) Electrochemical realcalization, chloride removal and alkali - silica reaction in concrete, Annual Progress Report: 1998 - 1999, COST 521 Workshop, Annecy, 1999.
- 16) Banfill, P. F. G., (1991) Re-Alkalization of Carbonated Concrete – Effect on concrete Properties. Construction and Building Materials, nº 11, p. 255 – 258, Elsevier, 1997.
- 17) Banfill, P.F.G., (1994) Features of the mechanism of realkalisation and desalination treatments for reinforced concrete, Proceedings of the International Conference on Corrosion and Protection of Steel in Concrete, 24–28 July, Sheffield Press.
- 18) Basheer, P. A. M. (1995) Surface Treatments for Concrete, Proceedings of COST 509 Workshop on Corrosion and Protection of Metals in Concrete, edited by C. Andrade, R. Cox and B. Pukl (Sevilla, Spain, 1995).
- 19) Berger, R.L., Young, J.F., Leung, K., (1972) “Acceleration of Hydration of Calcium Silicates by Carbon Dioxide Treatment, Nature Physical Science”. v.240, #97, pp. 16-18.
- 20) Berke, N.S., Hicks, M., (1992) Corrosion forms and control for infrastructure, V.Chaker editor, ASTM STP 1137, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 1992, p. 207.
- 21) Berke, NS., Dallaire, MP., Hicks, MC., Hoopes, RJ., (1993) “Corrosion of steel in cracked concrete”. Corros Eng; 49(11):934–43.
- 22) Bertolini L., Elsener B., Pedferri, P., Polder, P. (2004) “Corrosion of Steel in Concrete”. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. p.80.
- 23) Bertolini, L. Pedferri, P. and Pastore, T. (1998) Stainless Steel in Reinforced Concrete Structures, Proceedings of the Second International Conference on Concrete under Severe Conditions, CONSEC '98, Tromsø, Norway, 1998, edited by O. E. Gjerv, K. Sakai and N. Banthia (E & FN Spon, London, U.K., 1998), pp. 911-918.
- 24) Bertolini, L. Yu, S. W. and Page, C. (1996) L. Effects of electrochemical chloride extraction on chemical and mechanical properties of hydrated cement paste, Advances in Cement Research, 8, No. 31, July, pp. 93 -100.
- 25) Bertolini, L., Pedferri, P., Redaelli, E. and Pastore, T. (2003) Repassivation of steel in carbonated concrete induced by cathodic protection. Materials and Corrosion 54,

- 163-175 (2003).
- 26) Betancourt, J. and Hooton, R.D. (2004) Study of the effect on rapid chloride permeability values and evaluation of related electrical properties of concretes, cement and concrete research 34 (2004) p. 1007.
- 27) Bize, B. (2001) Béton armé corrodé: Les traitement électrochimiques, In: CSTB Magazine, No. 136, juillet - août 2001.
- 28) Björk F. and Eriksson C.A. (2002) Measurement of alkalinity in concrete by a simple procedure, to investigate transport of alkaline material from the concrete slab to a self-levelling screed, Construction and Building Materials 16, 535-542.
- 29) Broomfield, J. (1997) Corrosion of steel in concrete: Understanding, Investigation and Repair, 1st Ed., E&FN Spon.
- 30) Broomfield, J.P. (2004), Electrochemical Realkalisation of Steel Reinforced Concrete-A State of Art Report, Technical Notes N° 9. Corrosion Prevention Association (CPA).
- 31) Broomfield, J.P., Langford, P.E., Ewins, A.J. In: Berke, NS., Chaker, V., Whiting, D., editors. (1990) Corrosion rates of steel in concrete. ASTM STP 1065, Philadelphia, USA, p. 157.
- 32) Browne, R. D., Geoghegan, M. P. and Baker, A. F., In: Crane, A. P., editor. (1983) Corrosion of reinforcement in concrete construction. London, UK, p. 193.
- 33) Browne, R.D. (1982) Durability of Building Materials, 1 p.113.
- 34) Calder, A. J. J. and Chowdhury, Z. S. A (1996) Performance Specification for Hydrophobic Materials for Use on Concrete Bridges, in: Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction, edited by C. L. Page, P. B. Bamforth and J. W. Figg (SCI Special Publication No.183, 1996), pp. 556-566.
- 35) Caré, S. y Raharinaivo, A. (2007) Influence of impressed current on the initiation of damage in reinforced mortar due to corrosion of embedded steel. Cement and concrete research 37. 1598 – 1612.
- 36) Carvajal, A. M., Acuña, A., Acuña, F., Herrera, A. y Vera R., (2005) Estudio sobre un Método de Recuperación de Hormigones Carbonatados: Proceso de Realcalinización, Revista de la Construcción Vol. 4 N° 1, Chile.
- 37) Castellote, M., Llorente, I., Andrade, C. (2003) Influence of the external solution in the electroosmotic flux induced by realkalisation, in: Mater. Construcc., vol. 53, no 271– 272, 2003, pp. 101–111.
- 38) Castellote, M., Llorente, I., Andrade, C. (2006) Influence of the composition of the binder and the carbonation on the zeta potential values of hardened cementitious

- materials, cement and concrete research 36, 1915-1921.
- 39) Castro, P., Sanjuán, M.A., Genescá, J. (2001) Carbonation of concretes in the Mexican Gulf Building and Environment 35; 145-149.
 - 40) Cavalier, P.G. and Vassie, P.R. (1981) Investigation and repair of reinforced corrosion in a bridge deck: In Proceedings of Institution of Civil Engineers Vol.70, Part 1 August 1981 p.461-480.
 - 41) CEN TC51/W612/T65 Report CR 12793 (1997) Measurement of the carbonation depth of hardened concrete.
 - 42) CEN/TS 14038-41 (2004) SPECIFICATION TECHNIQUE: Ré-alkalinisation électrochimique et traitement d'extraction des chlorures applicables au béton armé- Partie 1 Ré-alkalinisation (Version française), ISC:91.080.40.
 - 43) Chang J.J., Yeih W and Chang J.C. (2001) The Evaluation of bond degradation between rebar and concrete due to the impressed cathodic current using interface parameters. J Chin Inst Eng 2001;24(2):131-9.
 - 44) Chang JJ. (2002) A study of the bond degradation of rebar due to cathodic protection current. Cem Concr Res;32(4):657-63.
 - 45) Chang, Ch. F., Chen, J. W. (2005) Strength and Elastic Modulus of Carbonated Concrete, ACI Materials Journal, Vol. 102, No. 5, Sep.-Oct. pp. 315-321.
 - 46) Chang, H. F., Chen, J. W. (2006) The experimental investigation of carbonation depth. Cem and Conc Res 36, pp:1720-1767.
 - 47) Chang. J.J. (2003) Bond degradation due to the desalination process Construction and Building Materials 17, 281-287.
 - 48) Chatterji, S. (1994) Simultaneous chloride removal and realcalisation of old concrete structures, Cement and Concrete Research, 24, No. 6, pp. 1051 -1054.
 - 49) Cigna, R., Andrade C., Nürnberger U., Polder R. Polder, Weydert R., Seitz E., COST 521, (2003) Corrosion of Steel in Reinforced Concrete Structures, Final report, ed. European Communities EUR 20599, Luxembourg, pp: 183-195.
 - 50) Cleland, D. J. and Basheer, P. A. M. (1998) Management and Maintenance of Surface Treatments for Concrete, Proceedings of COST 521 Workshop on Corrosion of Steel in Reinforced Concrete Structures, Utrecht, The Netherlands, 1998, edited by R. B. Polder.
 - 51) Cox, R. N. and Oldfield, J. W. (1996) The Long Term Performance of Austenitic Stainless Steel in Chloride Contaminated Concrete, in: Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction, edited by C. L. Page, P. B. Bamforth and J. W. Figg (SCI Special Publication No.183, 1996), pp. 662-669.

- 52) Davies, H. (1996) "Repair and maintenance of corrosion damaged concrete: materials strategies" pp. 721-733. Proceedings of the international conference on concrete repair , rehabilitation and protection, University of Dundee, Scotland, UK, 27-28.
- 53) De Sitter Jr., W. R. (1984) Costs for Service Life Optimization, the Law of Five, CEB-RILEM International Workshop on Durability of Concrete Structures, Copenhagen, Denmark, 1983, CEB Bulletin d'Information, No.152, pp. 131-134 (1984).
- 54) Duran A. C. (2003) Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash Construction and Building Materials 17 (2003) 147–152.
- 55) Eggers, M., Oliveira, P. S. F. (1997) Realcalinização e dessalinização: novas técnicas eletroquímicas de recuperação de estruturas de concreto. Técnica, n. 30, p. 41-45, set./out. 1997.
- 56) Elsener, B. and Bohni, N. (1994) Electrochemical chloride removal field tests, Proceedings of the International Conference on Corrosion and Protection of Steel in Concrete, Sheffield Academic Press, 24 - 28 July, Sheffield U. K., 1994.
- 57) Elsener, B., Bohni, H. (1992) Mater Sci Forum 111/112, 635.
- 58) Elsener, B., Bohni, H. In: Berke, N.S., Chaker, V., Whiting, D., editors (1990). Corrosion rates of steel in concrete. ASTM STP 1065, Philadelphia, USA, p. 143.
- 59) Elsener, B., Molina, M. and Bohni, H. (1993) Corros Sci 35, 1563.
- 60) Elsener, B., Zimmerman, L., Burchler, D., Bohni, H. (1997) "Repair of Reinforced Concrete Structures by Electrochemical Techniques—Field Experience," in Corrosion of Reinforcement in Concrete—Monitoring, Prevention and Rehabilitation Papers From Eurocorr '97, European Federation Corrosion (EFC) Publication No. 25, eds. J. Mietz, B. Elsener, R. Polder (London, UK: IoM Communications, 1997), pp. 125-140.
- 61) Emmons, P.H. and Vaysburd, A.M. (1993), "Factors affecting durability of concrete repair –The contractor's viewpoint", Proceedings of 5th international conference on structural faults and repair, Vol.2 Extending the Life of Civil & Building Structures, University of Edinburgh.
- 62) Etebar, K., (1996) "Integrity of repaired concrete under repeated loading conditions" pp 493-502 Proceedings of the international conference on concrete repair , rehabilitation and protection, University of Dundee, Scotland, UK, 27-28 June 1996
- 63) Fajardo, G., Escadeillas G. and Arliguie, G. (2006) Electrochemical chloride extraction (ECE) from steel reinforced concrete specimens contaminated from

- artificial seawater, *Corrosion Science* 48, pp: 110-125.
- 64) Fajardo, G., Ph. D. (2004) These, «Extraction électrochimique des chlorures: contribution a la connaissance de son domaine d'efficacité », Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions - INSA/UPS, septembre 2004.
 - 65) Feliu, S. J., Gonzalez, A. S., Feliu, Jr. and Andrade, C., (1989) *Brit. Corros. J.* 24, p. 195.
 - 66) Fratesi, R., Moriconi, G., Tittarelli, F. and Collepari, M. (1997) The Influence of Hydrophobic Concrete on the Corrosion of Rebars, *Proceedings of the Fifth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Roma, Italy, 1997, edited by V. M. Malhotra (ACI Publication SP-173, Farmington Hills, Michigan, U.S.A., 1997), pp. 105-122.
 - 67) Gentil, V. (2003) *Corrosão*. 4^o ed. Rio de Janeiro, Brasil, Editora LTC, 2003. p. 341.
 - 68) Glass, G. K., Page, C. L., Short, N. R. (1991) "Factors affecting the corrosion rate of steel in carbonated mortars", *Corrosion Science*, 1991, 32, 1283–1294.
 - 69) González, J.A., Cobo, A., González, M.N. and Otero, E. (2000) On the Effectiveness of realkalisation as a rehabilitation method for corroded reinforced concrete structures. *Materials and Corrosion* 51, 97-103.
 - 70) Green, W.K., Lyon, S.B., Scantlebury, J.D. (1993) Electrochemical changes in chloride-contaminated reinforced concrete following cathodic polarization, *Corros. Sci.* 35 (5-8) 1627-1631.
 - 71) Gu, P., Gu, Y., Xie, P. and Beaudoin, J.J. (1994) *Cem. Concr. Res.* 24, p.231.
 - 72) Gulikers, J.J.W. and van Mier, J.G.M. (1991) The Effect of Patch Repairs on the Corrosion of Steel Reinforcement in Concrete, in *Proceedings Second CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete* (V.M. Malhotra ed.), Montreal, Canada, August 4-9, 1991, pp: 445-460.
 - 73) Heiman, J. L. and Koerstz, P. (1991) Performance of polymer – modified cementitious mortars in chloride contaminated concrete. *Trans. Inst. Eng. Austral. Civ. Eng.* 1991, 33, (3), pp: 169-175.
 - 74) Helene, P. and Monteiro, J. (1994). Can local repairs be durable solutions for steel corrosion in concrete structures, *Annals of international Conference on Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete*, Vol. 2.
 - 75) Hird P. (2001) Process for the Electrochemical Treatment of Concrete. United States Patent N° US 6258236 B1.
 - 76) Hope, B.B., Ip, A.K. and Manning, D.G. (1985) *Cem. Concr. Res.* 15, p.525.

- 77) Houst, Y.F., Wittmann, F.H. (2002) "Depth profiles of carbonates forming during natural carbontation", *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 1923-1930.
- 78) Hudson, D., (1998) Current development and related techniques, In: *Cathodic Protection of Steel in Concrete*, E&FN Spon, New York, N. Y., 1998.
- 79) Hunkeler, F. (1997) "Monitoring of repaired reinforced concrete structure by means of resistivity measurements". *Materials Science Forum.* 247. pp. 93-106.
- 80) Hunkeler, F., (1992) "The essentials for reinforced concrete monitoring, particular emphasis on cathodic protection onset and future responses". Conference on structural improvement through corrosion protection of reinforced concrete, Institute of Corrosion, 2-3 June, London.
- 81) Hunter, R.J. (1981) *Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications*, Academic Press Limited.
- 82) Husain, A., Bahar, S.Al., Abdul Salam, S., Al-Shamali, O., (2004) Accelerated A.C, *Desalination*, 16 (5) p.377.
- 83) Hussain, S.E., Rasheeduzzafar, Al-Musallan, M. A. and Al-Gahtani, (1995) *A.S. Cem. Conc. Res.* 25, p.15.
- 84) ICRI (2008) *Concrete Repair Terminology*
<http://www.icri.org/publications/guidelines.asp>.
- 85) Ihekweba NM, Hope BB, Hansson CM. (1996-a) Pull-out and bond degradation of steel rebars in ECE concrete. *Cem Concr Res*;26(2):267 –82.
- 86) Ihekweba NM, Hope BB. (1996) Mechanical properties of anodic and cathodic regions of ECE treated concrete. *Cem Concr Res*; 26(5):771 –80.
- 87) Ihekweba, N.M., Hope, B.B., Hansson C.M. (1996) Carbonation and Electrochemical Chloride Extraction from Concrete. *Cement and Concrete Research*, Vol.26, No. 7, pp 1095 – 1107.
- 88) Irassar, E. (2001) "Durabilidad del Hormigón Estructural". Edit. por la Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón. p.223. Argentina.
- 89) Jasniok, M. and Zybura A.(2007) Model of electrochemical concrete realkalization process, www.vgtu.lt/leidiniai/leidykla/MBM_2007/3pdf/Jasniok_Zybura.pdf.
- 90) Johnstone, R R (1996) "The maintenance of concrete trunk road bridges in Scotland" pp735-745 Proceedings of the international conference on concrete repair, rehabilitation and protection, University of Dundee, Scotland, UK, 27-28 June 1996.
- 91) Jones, M. R., Dhir, R. K. and Gill, J. P. (1995) Concrete Surface Treatment: Effect of Exposure Temperature on Chloride Diffusion Resistance, *Cement and Concrete Research*, 25(1), 197- 208.

- 92) Jungermann B. (1982) "The Chemical Process of the Carbonation of Concrete". Betonwerk +Fertigteil- Technik, v.48, #6, pp. 358-362.
- 93) Kennedy, D., Miller, J. B. and Nustad, G. E. (1995) Review of Chloride Extraction and Re-alkalisation of Reinforced Concrete. NTC, paper n. 53.
- 94) King, E.S. and Ecob, C.R. (1993), "Review and Specification of Concrete Repair Materials".
- 95) Kobayashi, K. y Uno, Y. (1990) Influence of alkali on carbonation of concrete, part 2 – Influence of alkali in cement on rate carbonation of concrete-, cement and concrete research V.20, issue 4, pages 619-622.
- 96) Kranc, S.C. and Sagues, A.A., (1993) Electrochim. Acta 38, p.2061.
- 97) Lamond, J.F., Pielert, J.H., (2006) Significance of test and Properties of Concrete & concrete-making materials, ASTM STP 169D, p. 11.
- 98) Laurens, S. (2000) Aptitude de la technique radar a la carcterisation du beton d'enrobage-Aide au diagnostic de la corrosion des armatures, Thèse INSA Toulouse.
- 99) Lay, P., Lawrence, P.F., Winkins, N.J.M. and Williams, D.E. (1985) J. Appl. Electrochem. 15 p. 755.
- 100) Li, Ch., Li, K. and Zhaoyuan, Ch. (2008). Numerical Analysis of Moisture Influential Depth in Concrete During Drying-Wetting Cycles. Singhua Science & Technology. Vol. 13. issue 5, October 2008, pp. 696-701.
- 101) Lopez, W. and Gonzalez, J.A., (1993) Cem. Concr. Res. 23, p.368.
- 102) MacDonald, D. (1991) "Evaluation of electrochemical impedance technology for detecting corrosion of rebar in reinforced concrete, National Research Council, Washington, DC-1991, SHRP- ID/UFR – 91-524 Vol.1.
- 103) MacDonald, D.D., Mckubre, M.C.H. and Macdonald, U. (1988) Corrosion, 44, p.2.
- 104) Mailvaganam, N. P. (1984) Miscellaneous Admixtures, in: Concrete Admixtures Handbook, edited by V.S. Ramachandran (Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 1984), pp. 518- 524.
- 105) Marcotte, T.D., Hansson, C. M., Hope, B.B. (1999-a) The Effect of the Electrochemical Chloride Extraction Treatment on Steel reinforced Mortar Part I: Electrochemical Measurements [J]. Cem. And Conc.Res., 1999, 29:1555-1560.
- 106) Marcotte, T.D., Hansson,C.M., Hope, B.B. (1999-b) The effect of the electrochemical chloride extraction treatment on steel-reinforced mortar. Part II: microstructural characterization, Cement and Concrete Research 29. 1561–1568.
- 107) Mays, G.C. (1992) "The Behaviour of concrete. Chapter 1. Durability of Concrete Structures". E and FN Spon, Publishers. London, G.B.
- 108) McGettigan, E. (1990) Application Mechanism of Silane Weatherproofers, Concrete

- International, Vol. 12, No. 10, 66-68.
- 109) MG Associates Construction Consultancy (2009) Concrete Repairs: Realkalisation. http://www.concrete-testing.com/Concrete%20Repair.htm#_concrete-realkalisation.
 - 110) Mietz, J. (1995) Materials and Corrosion, 46, 527.
 - 111) Mietz, J. (1998) "Electrochemical Rehabilitation Methods for Reinforced Concrete Structures—A State of the Art Report," EFC Publication No. 24, (London, UK: EFC).
 - 112) Millard, S., Harrison, J. and Edwards, A., (1989) Nondestructive Testing 31, p.616.
 - 113) Miller, J. B. (1988a) Method for electrochemical treatment of porous building materials, particularly for driving and realcalisation, EPO patent no. 0401 519.. June 1998.
 - 114) Miller, J. B. (1998b) The perception of the ASR problem with particular reference to electrochemical treatments of reinforced concrete. In: EUROCORR 97 – Corrosion of reinforcement in concrete: monitoring, prevention and rehabilitation. Anais. Trondheim, Norway, 1998, p. 141-149.
 - 115) Miller, J. B., (1996) Electro- Chemical Method for Minimizing or Preventing Corrosion of Reinforcement in Concrete. United States Patent N° 5538619, 1996.
 - 116) Miller, J.B. (1994) Structural aspects of high powered electro-chemical treatment of reinforced concrete, in: R.N. Swamy (Ed.), Proceedings of the International Conference on Corrosion and Protection of Steel in Concrete, 24– 28 July, Sheffield Press, 1994.
 - 117) Miller, J.B. (1996) "Note of the Use of Phenolphthalein as a pH Indicator for Carbonated Concrete". Norwegian Concrete Technologies (NCT), undated internal memorandum.
 - 118) Miranda, J.M., González, J.A., Cobo, A., Otero E. (2006) Several questions about electrochemical rehabilitation methods for reinforced concrete structures. Corrosion Science 48 (2006) 2172-2188.
 - 119) Montemor, M.F., Simoes, A.M.P., Salta, M.M., Ferreira, M.G.S., (1993) Corr. Sci. 35, p.1571.
 - 120) Morgan, D. R. (1996) Compatibility of concrete repair materials Systems Construction and Building Materials, Vol. 10, No. I, pp. 51-61.
 - 121) Morris, W., Vico, A., Vazquez, M. and De Sánchez, S.R. (2002) Corros. Sci. 44, p.81.
 - 122) Mott MacDonald Ltd (2003) Field studies of the effectiveness of concrete repairs. RESEARCH REPORT 175.

- 123) NACE SP0107 (2007), Standard Practice: Electrochemical Realkalization and Chloride Extraction for Reinforced Concrete, Nace International.
- 124) Nace Standar RP0290-90.
- 125) Odden, L. (1994) The Repassivating Effect of Electro-chemical Realkalisation end Chloride Extraction. In: International Conference on Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete. Anais. University of Sheffield, 1994, p. 1473-1488.
- 126) Page, C. L. and Yu, S. W. (1993) The effect of chloride removal on alkali - silica reaction, SCI Conference "Electrochemical Repair of Reinforced Concrete", London, 16 September.
- 127) Page, C. L., (1992) "Nature and properties of concrete in relation to reinforcement corrosion", in Corrosion of Steel in Concrete, Aachen, 17-19 February 1992.
- 128) Panossian, Z. (1993) "Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas". 1ª ed. São Paulo Brasil, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993. v.1.
- 129) Papadakis, V.G., Vayenas, C.G., Fardis, M.N. (1991) "Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation". ACI Mater. J. 88 (5) (1991) 363-373.
- 130) Parrot, L.J. and Killoh, D.C. (1989) "Carbonation in a 36 year old in-situ concrete". Cement and Concrete Research. 19, pp. 629-656.
- 131) Parrott, L. J. (1987) A review of carbonation in reinforced concrete. C & CA, Wexham Springs, pp., 68.
- 132) Pentti, M. (1999) "The accuracy of the extent- of-corrosion estimate based on the sampling of carbonation and cover depths of reinforced concrete facade panels", Tampere University of Technology, Publication 274.
- 133) Pistolesi, L. C., Zaffaroni, P. and Collepari, M. (1997) Properties of Polymer-Cement Coatings for Concrete Protection, Proceedings of the Fifth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Roma, Italy, 1997, edited by V. M. Malhotra (ACI Publication SP-173, Farmington Hills, Michigan, U.S.A., 1997), pp. 267-285.
- 134) Plum, D. (1991) "Materials - what to specify". Constr. Muint. Repair Dig. July/August, pp: 3-7.
- 135) Polder, R. (1993) Electroosmosis in Concrete. Theory, Basic and Field Data and Preliminary Tests, TNO-report 93-BT-R1423.
- 136) Polder, R., Van Der Hondel, H.J., (1992) Electrochemical realkalisation and chloride removal of concrete. State of the art, laboratory and field experience, Proc. of

- RILEM Conference Rehabilitation of Concrete Structures. Melbourne, 1992, pp. 135–147.
- 137) Polder, R.B. and Nuiten P.C., (1992) “Design and installation of a multi-element cathodic protection system”. In: DWS Ho and F. Collins. editors, Proc. RILEM International conference on rehabilitation of concrete structures. Melbourne,;257–66.
- 138) Polder, R.B. and Nuiten, P.C., (1994) Mater Perform., 33 (6) p.11.
- 139) Polder, R.B., Andrade, C., Elsener, B., Vennesland, Ø., Gulikers, J., Weidert, R. and Raupach, M. (2001) Test methods for on site measurement of resistivity of concrete, RILEM TC 154-EMC: Electrochemical Techniques for Measuring Metallic Corrosion, pp: 603-612.
- 140) Pollet, V. and Dieryck, V. (2000) Re - alkalization: specification for the treatment application and acceptance criteria, Annual Progress Report, 1999 - 2000, COST 521, Workshop, Belfast 2000, p. 271.
- 141) Pollet, V., Guerin, R., Tourneur, C., Mahouche H. and Raharinaivo, A. (1997) Concrete recalcalisation using sacrificial anodes, Buracorr 97, Trondheim, Belgica.
- 142) Prince, W., Perami R. (1993), "Mise en evidence du role essentiel des ions OH dans les réactions álcalis sílice", Cement and Concrete Research, Vol. 23(5), pp. 1121 1129.
- 143) Pruckner, F. (2001) Corrosion and Protection of Reinforcement in Concrete Measurements and Interpretation. A thesis submitted for the degree of Doctor rer. nat. at the University of Vienna Faculty of Natural Sciences and Mathematics.
- 144) Raharinaivo and Carpio, J. (1992) The stepping down the current method: a new corrosion control for cathodic protection of steel, Paper No. 228, NACE Conference Corrosion 92, Nashville USA, p. 9.
- 145) Rahman, A.A., and Glasser, F.P. (1989) “Comparative studies of the carbonation of hydrated cement”. Adv. Cem. Res. 2 (6), 49-54.
- 146) Rasheeduzzafar, M.G; Ali, G.J. and Al-Sulaimani. (1993) Degradation of bond between reinforcing steel and concrete due to cathodic protection current, ACI Mater. J. 90 (1).
- 147) Raupach, M. (2004) “Concrete Repair According to the new European Standard EN 1504 RWTH Aachen, ibac.
- 148) Realkalisation at Xerox Document University (1998). Norcure Chloride Removal Systems, <http://www.norcure.com/reports2.htm>
- 149) Realkalisation of Grant MacEwen Community College Tower, (1998) Norcure Chloride Removal Systems, <http://www.norcure.com/reports2.htm>

- 150) Rehabcon IPS-2000-00063 (2000) Strategy for maintenance and rehabilitation in concrete structures. ANNEX D Electrochemical Techniques.
- 151) Richardson, M.G. (1988) "Carbonation of Reinforced Concrete: its Causes and Management". Citis Ltd, Dublin, p. 205.
- 152) RILEM CPC-18 (1984) "Measurement of hardened concrete carbonation depth", Materials and structures N° 102.
- 153) Rincón, T. and Rincón, O., (1994) Electrochemical evolution of mortar based on acrylic and epoxy resins used to repair concrete structures, 1st Mexican Symposium and 2nd International Workshop on Metallic Corrosion, Mérida, México.
- 154) Rosenberg, A., Hansson CM., Andrade, C. (1989) "Mechanisms of Corrosion of Steel in Concrete", Materials Science of Concrete, pp. 285 - 313.
- 155) Rougeau, P. (1997). Les résultats d'essais croisés AFREM «Essai de carbonatation accéléré », dans Compte-rendu des journées techniques AFPC-AFREM Durabilité des bétons, « méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité »; France, 1997.
- 156) Rozière, E., Loukili, A.-and Cussigh F. (2009). A performance based approach for durability of concrete exposed to carbonation Construction and Building Materials Volume 23, Issue 1, January 2009, Pages 190-199.
- 157) Saleem, M., Shemeem, M., Hussain, S. E. and Maslehuddin, M. (1996) "Effect of Moisture, Chloride and Sulfate Contamination on the Electrical Resistivity of Portland Cement Concrete," Construction and Building Materials, V. 10, No. 3, 1996, pp: 209-214.
- 158) Sanjuán, M. A. (1992) Calculation of the Initiation Period for the Corrosion of the Concrete Reinforcement, Ph D thesis, University Complutense from Madrid, (en español).
- 159) Sanjuán, M. A., Andrade, C., and Cheyrez M. (2003). Concrete carbonation tests in natural and accelerated conditions. Advances in Cement Research, 15, No. 4, October, 171–180.
- 160) Sato, N. and Okamoto, G., (1981) "Electrochemical passivation of metals in Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol.4, J.Brockris, B.E. Conway, E. Yeager and R.E. White, Plenum Press Eds., N.Y., p. 213.
- 161) Sawada, S., Kubo, J., Page C.L., Page M.M. (2007) Electrochemical injection of organic corrosion inhibitors into carbonated cementitious materials: Part 1. Effects on pore solution chemistry.
- 162) Schiessl, P. (1988) "Corrosion of steel in concrete". Report of the Technical

- Committee 60-CSC RILEM. New York: Chapman and Hall.
- 163) Sergi, G. (1986) "Corrosion of Steel in Concrete: Cement Matrix Variables", PhD Thesis, University of Aston, Birmingham.
 - 164) Sergi, G., Walker, R. J. and Page, C. L., (1996) Mechanisms and criteria for the realcalization fo concrete, in: Proceedings of Four International Symposium of Corrosion of Reinforcement in Concrete Constructions, ed. :c. L. Page, P. B. Bamforth and J. W. Figg, Society of Chemical Industry, Cambridge, pp. 491-500,1996.
 - 165) Shaw, J. (2003) "Measuring the depth of carbonation", Concrete, January 2003. 37, 1; ABI/INFORM Trade & industry, p. 40.
 - 166) Shen De-jian (2003) Electrochemical Analysis of Reinforcement Corrosion in Concrete and Technology of Accelerated Corrosion Test [J]. Building Technique Development, 2003, 30(2):35-37.
 - 167) Sika-Vector corrosion technologies (2003) Data Sheet Norcure Re-alkalization Electrochemical re-alkalization process for carbonated concrete
 - 168) Slater, J. E., Lankard D. R. and Moreland, P. J. (1976) Electrochemical removal of chlorides from concrete bridge decks, Transportation Research Record, No. 6,604,6.
 - 169) Song, H. S and Saraswathy. V. (2007) Corrosion Monitoring of Reinforced Concrete Structures – A Review, Int. J. Electrochem. Sci., 2 pp 1-28.
 - 170) Stern M. and Geary A. L., (1957) "Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 104, No. 1, 56-63, 1957).
 - 171) Stievenard Gireaud D. (1987), "Etude de la reaction álcalis sílice dans des bétons", Labo ratoire Central des Ponts et Chaussées, Rapport de recherche LPC n.º 144, Paris, 104 p.
 - 172) Stratfull, R.F. (1968) Mater. Protect. 8, p. 29.
 - 173) Tang, L. (1999) Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions: Part 1. Theoretical considerations. Cem and Con. Research 29, 1463-1468.
 - 174) Technical University, Trondheim, Norway, Norcure Chloride Removal Systems, <http://www.norcure.com/reports2.htm>
 - 175) Teixeira, F. A., (2002) Realcalinização do concreto carbonatado empregando solução rica em álcalis. 150p. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia.
 - 176) The Hoover Building in London, Norcure Chloride Removal Systems, <http://www.norcure.com/reports2.htm>

- 177) Tittarelli, F. and Moriconi, G. (2006) Efficiency of traditional and innovative protection methods against corrosion. In M.S. Konsta-Gdoutos, (ed.), *Measuring, Monitoring and Modeling Concrete Properties*, pp: 545–555. © 2006 Springer. Printed in the Netherlands.
- 178) Tittarelli, F., Moriconi, G. and Fratesi, R. (2000) Influence of Silane-Based Hydrophobic Admixture on Oxygen Diffusion Through Concrete Cement Matrix, *Proceedings of the Sixth CANMET/ ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Nice, France, October 10-13, 2000, edited by V. M. Malhotra (Publication SP-195, American Concrete Institute, Farmington Hills, Michigan, U. S. A., 2000), pp. 431-445.
- 179) Tritthart, J., Pettersson, K. and Sorensen, B. (1993) Electrochemical removal of chloride from hardened cement paste, *Cement and Concrete Research*, 23, pp. 1095 - 1104.
- 180) Tutti, K. (1982) “Corrosion of steel in concrete”, *Rapport de recherches No.4 du Swedish Cement and Concrete Research Institute of Stockholm*.
- 181) Tuutti, K., (1999) “Repair Philosophy for Concrete Structures” pp.159-169, *Proceedings of the international conference on concrete durability and repair technology*, University of Dundee, Scotland, UK, 8-10 September.
- 182) Van Gemert, D. (1996) “Durability of Rehabilitation” pp.549- 558. *Proceedings of the international conference on concrete repair , rehabilitation and protection*, University of Dundee, Scotland, UK, 27-28.
- 183) Vannesland, O. (1987) *Proceedings of Nordic Concrete Congress*, Odense, Denmark,.
- 184) Vaysburd A.M. (2006) Holistic system approach to design and implementation of concrete repair *Cement & Concrete Composites* 28 (2006) pp: 671–678.
- 185) Velivasakis, E. E., Henriksen, S. K. and Whitmore, D. W., Halting (1997) Corrosion by chloride extraction and realkalisation, *Concrete International*, 19, No. 12, pp. 39 - 45, 1997.
- 186) Vennesland, Ø. (1987) *Proc. Nordisk Beton Kongress*, Odense, Denmark.
- 187) Videm, K., (1998) Corrosion of reinforcement in concrete. Monitoring, prevention and rehabilitation. EFC no. 25. London, p. 104–121.
- 188) Villain, G. and Platret, G. (2003) “Comparison of two experimental methods to determine carbonation profiles in concrete”, in: V.M. Malhotra (Ed.), *Proceedings Supplementary Papers of the 6th CANMET/ACI Int. Conf. on Durability of concrete*, Thessaloniki, Greece, pp. 179-194.

- 189) Villain, G., Thiery, M., Platret, G. (2007) "Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry", *Cem. Conc. Res.* 37 (2007) 1182-1192.
- 190) Vries, H., Polder, R. B. and Borsje, H. (1998) Durability of Hydrophobic Treatment of Concrete, *Proceedings of the Second International Conference on Concrete under Severe Conditions, CONSEC '98, Tromsø, Norway, 1998*, edited by O. E. Gjorv, K. Sakai and N. Banthia (E & FN Spon, London, U.K., 1998), pp. 1341-1350.
- 191) Walker, M., (1999) "An overview of rehabilitation methods and selection of an appropriate system". Pp169-180. *Proceedings of the international seminar on controlling concrete degradation, University of Dundee, Scotland, UK, 7 September 1999.*
- 192) WANG Xinxiang, YU Qijun, DENG Chunlin, WEI Jiangxiong, WEN Ziyun, (2007). Change of Electrochemical Property of Reinforced Concrete after Electrochemical Chloride Extraction. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* Dec. 07.
- 193) Wessel, J. (1997) Concrete Repair and Material Authenticity: Electrochemical Preservation Techniques. *APT Bulletin*, Vol. 28, No. 4, Mending the Modern. (1997), pp. 51-57.
- 194) Weydert, R. (2003) "Einfluss der Umgebungsbedingungen auf das Instanzsetzungsprinzip "W" Bei Korrosion infolge Karbonatisierung des Betons", *Materials Corrosión*, 54, pp 447-453.
- 195) Weyers, R. (1998) "Service life model for concrete structures in chloride laden environments". *ACI Materials Journal*. 95 (4) pp. 445-453.
- 196) Wierig, H. J. (1984) Longtime studies on the carbonation of concrete under normal outdoor exposure, *RILEM Seminar on the Durability of Concrete Structures under Normal Outdoor Exposure*, Hannover.
- 197) Wong, K. H., Weyers, E., and Cady, P. D. (1983) The Retardation of Reinforcing Steel Corrosion by Alkyl-Alkoxy Silane, *Cement and Concrete Research*, 13 (6), 778-788.
- 198) Yeih, W., Chang, J. (2005) A study on the efficiency of electrochemical realkalisation of carbonated concrete. *Construction and Building Materials* 19, pp: 516-524.
- 199) Young, F., Midness S., Gray. R., Bentur A. (1998) "The Science and Technology of Civil Engineering Materials". Prentice Hall. p. 250.